



Les processus d'ionisation

J. Arianer

► To cite this version:

| J. Arianer. Les processus d'ionisation. 2002. in2p3-00012378

HAL Id: in2p3-00012378

<https://cel.hal.science/in2p3-00012378>

Submitted on 17 Dec 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES PROCESSUS D'IONISATION

PAR

J. ARIANER

*Institut de Physique Nucléaire
Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud*

Les différents processus d'ionisation en relation avec la Technique du Vide sont explicités, après une longue introduction sur les bases de structure de la matière. Quelques modèles de sources d'ions mettant en oeuvre ces processus sont aussi décrits.

The different ionization processes in relation to the Vacuum Technique are reviewed. Basic elements of atomic and molecular structures are recalled. Main ion sources are described.

1. INTRODUCTION.

L'obtention d'une basse pression est souvent la condition primordiale pour qu'un équipement scientifique ou industriel fonctionne. Le technicien dit « du vide » est souvent d'abord un collaborateur mettant en oeuvre un instrument complexe requérant une mise sous vide experte. Outre ses connaissances en technique du vide, il est de plus en plus amené à côtoyer des équipements dont les modes de fonctionnement font appel à des processus compliqués qu'il est impossible de ne pas maîtriser un minimum sous peine de ne pas tirer le meilleur parti de ces équipements. Ces processus sont légion mais l'ionisation y tient une place de premier plan. Qu'il s'agisse de pompes (ioniques), de jauges (à ionisation), de spectromètres (détecteurs de fuite, analyseurs de gaz, instruments de caractérisation des surfaces), de production de couches minces (épitaxie), de machines à plasma, d'accélérateurs, de lasers, de micro-usinage et de nanotechnologies..., l'ionisation est omniprésente. Le développement extrêmement rapide des techniques se traduit par une sophistication grandissante des instruments. Ceci exige du technicien une perpétuelle réactualisation de ses connaissances dans des domaines qui ne lui sont pas forcément familiers. L'ionisation n'échappant pas à la règle, il faut régulièrement prendre en compte l'évolution des théories, des expériences, des simulations et des concepts de sources d'ions. Dans un langage qui soit accessible à tous, nous avons donc tenté de faire cette réactualisation de manière résolument qualitative.

D'abord, qu'est-ce que l'ionisation? A l'issue des travaux de Faraday en 1833 sur les électrolytes, l'ionisation est considérée comme la rupture des liaisons internes d'une molécule pour créer deux éléments de charges opposées. On a réduit, à tort, cette notion à une simple perte d'électron (s). Nous reviendrons à la notion initiale : *c'est la perte ou le gain d'un ou plusieurs électrons par un atome ou un groupement d'atomes.* Ce peut être le résultat :

- d'une éjection ou d'une capture par perturbation du cortège électronique due à un électron, un photon, un ion ou un atome. Il y a un seuil au-dessous duquel la perturbation n'a pas d'effet ;

- d'un échange avec une particule ou un ensemble de particules (ionisation de champ, de surface, chimie-ionisation, ...).

Au sens strict, il faudrait ajouter la dissociation électrolytique puisqu'elle aboutit à une dissociation moléculaire en deux fragments de charges opposées. On peut regrouper ces trois définitions en une seule : l'ionisation est une modification *des liaisons électrodynamiques* d'un atome ou d'une molécule amenant à l'apparition de particules chargées (en entendant par «liaisons électrodynamiques» des interactions coulombiennes entre charges en mouvement).

De nombreux ouvrages traitent de ce processus et maints articles l'ont décrit, mais on ne peut le comprendre sans avoir des bases solides en structure de la matière. Dans cet article, deux longs paragraphes sont consacrés à donner ces bases sans faire entrer de considérations abstruses. C'est une gageure car une description de l'atome et plus encore de la molécule requiert des connaissances mathématiques et physiques pointues. Comment expliquer les orbitales en parlant à peine des fonctions d'onde? Comment comprendre les liaisons moléculaires sans parler des orbitales? Nous avons fait le choix délibéré d'utiliser au maximum une description mécanique de l'atome en expliquant de manière semi-empirique l'apport de la mécanique quantique. Les puristes trouveront que les vérités exprimées sont parfois «approximatives» bien qu'elles aient été la référence par le passé. L'important est que le technicien du vide y trouve les éléments pour accéder à des ouvrages plus conformes à la vérité scientifique d'aujourd'hui et, conséquemment, de niveau plus élevé.

Les deux paragraphes précités sont suivis de l'introduction aux collisions, puis de la théorie de l'ionisation par impact électronique. Enfin, d'autres mécanismes d'ionisation, de plus en plus cotoyés en technique du vide, sont traités. Les arrangements de quelques sources d'ions parmi les plus communes imitent comment ces processus sont mis en oeuvre.

2. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME.

2.1 Le modèle planétaire[1,2,3]

La matière est construite à partir de 92 éléments naturels ou corps simples représentés par des symboles (H, He, Li,..., U). Les corps composés sont constitués de combinaisons d'atomes dites molécules, résultats de liaisons. Atomes et molécules ont des dimensions de l'ordre du nm.

Si nous utilisons d'abord le modèle planétaire de l'atome, on peut considérer qu'il est fait d'un noyau contenant Z protons chargés positivement et N neutrons électriquement neutres autour duquel gravitent Z électrons chargés négativement qui ne se trouvent pas systématiquement sur le même rayon d'orbite ni sur la même écliptique. Le noyau est environ 10000 fois plus petit que l'atome. Les caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau suivant :

| | Electron | Proton | Neutron |
|--------|---|--|--|
| Masse | $m = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ | $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1838 m_e$ | $m_n = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1840 m_e$ |
| Charge | $-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$ | $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$ | 0 |

Les masses du proton et du neutron sont voisines et peu différentes de l'unité de masse atomique (u.m.a. ou dalton). Proton et électron sont de charge opposée et *la matière est électriquement neutre*. Z est le numéro atomique d'un élément et $A=Z+N$ est son nombre de masse (nous dirons sa masse par la suite, en raccourci). Deux éléments de même Z mais de N différents sont dits isotopes. La périodicité des propriétés chimiques a permis de classer les éléments dans une table à 8 colonnes principales, due à Mendeleev. Dans cette table, la masse d'un atome n'est pas la somme de la masse de ses constituants pris individuellement du fait que l'énergie de cohésion de tous ses constituants en a consommé une partie. Electrons et noyaux sont liés par des forces électrodynamiques qui sont aussi responsables des liaisons interatomiques dans les molécules et des liaisons intermoléculaires. La cohérence de la matière, hors le noyau, est d'ordre électrique et nous allons voir que les inhomogénéités spatiales de répartition du cortège électronique des atomes ou des molécules expliquent les liaisons.

2.2 L'atome d'hydrogène dans le modèle planétaire.

L'atome d'hydrogène est le plus simple. Il comprend un électron gravitant autour d'un proton sur une orbite circulaire, dans ce modèle (Figure 1). La condition d'équilibre de l'orbite est que la force centrifuge due au mouvement de rotation de l'électron soit équilibrée par la force électrostatique (ou coulombienne) attractive du proton, tout effet de gravitation étant négligeable, ce qui revient à écrire:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

ϵ_0 permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$; m masse de l'électron $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; v sa vitesse linéaire ; r le rayon d'orbite. L'énergie cinétique (liée au mouvement) de l'électron est :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

Tandis que son énergie potentielle (liée à sa position par rapport au noyau) est, en posant $q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$:

$$E_p = - \frac{q^2}{r}$$

Ces 3 équations permettent d'exprimer l'énergie totale de l'électron :

$$E = - \frac{1}{2} \frac{q^2}{r}$$

Cette expression traduit bien le fait que pour éloigner l'électron du noyau, il faut lui fournir de l'énergie et ce, d'autant plus qu'il est proche du noyau.

De même, son énergie cinétique croît quand r diminue. Son mouvement de rotation autour du noyau lui confère un moment cinétique orbital (ou azimutal) \mathcal{P}_ℓ représenté par un vecteur normal au plan de l'orbite dont le module est tel que (Figure 1) :

$$\mathcal{P}_\ell = m v r$$

Du fait de sa charge, son mouvement suivant une orbite fermée d'aire A correspond à un courant électrique qui induit un moment magnétique orbital \mathcal{M}_ℓ représenté par un vecteur lui aussi normal au plan orbital dont le module est :

$$\mathcal{M}_\ell = i A$$

L'électron a aussi un mouvement de rotation sur lui-même (intrinsèque) appelé spin qui peut être caractérisé par un moment cinétique de spin \vec{g}_s . Il n'est pas utile d'introduire d'autres grandeurs.

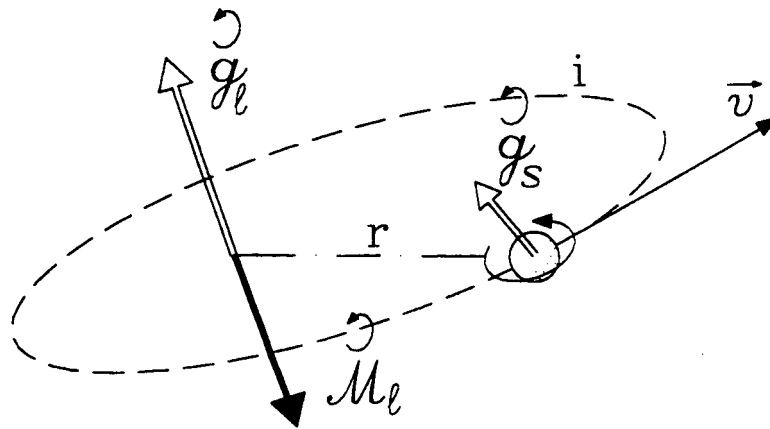


Fig. 1
Vecteurs associés au mouvement électronique autour du noyau.

2.3 L'apport de la mécanique quantique.

Le modèle planétaire de l'atome dû à Rutherford ne permet pas d'expliquer, par exemple, le spectre discret des raies lumineuses émises par un corps. De fait, l'énergie électronique et les moments ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs, comme le laisse supposer le modèle précédent. Bohr et Sommerfeld puis l'avènement de la mécanique quantique ont permis d'avoir une vision plus réaliste de l'atome quoique moins imagée et moins facilement compréhensible : *à tout corpuscule est associée une onde* de longueur λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h étant la constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js. Cette onde doit être stationnaire sur une orbite électronique, donc le périmètre de celle-ci doit être un nombre entier n de longueurs d'onde :

$$n\lambda = 2\pi r$$

On dit que les orbites sont quantifiées, n étant le nombre quantique principal. Cette discrétisation s'étend aux moments orbitaux, magnétiques et de spin.

La dualité onde-corpuscule bouscule le concept du grain de matière ponctuel, décrivant une trajectoire définie avec des paramètres mécaniques connus. Il ne reste qu'une probabilité de présence du corpuscule en un point donné, dont le calcul nécessite de résoudre une équation différentielle complexe : l'équation de Schrödinger. Sa solution est une fonction ϕ des coordonnées et du temps appelée fonction d'onde dont le carré du module est la densité de probabilité de présence du corpuscule dans le lieu considéré.

2.4 L'atome d'Hydrogène dans le modèle quantomécanique.

Des considérations précédentes, les seules valeurs de l'énergie permises à l'électron sont :

$$E = - \frac{me^4}{8n^2 \epsilon_0^2 h^2}$$

L'état de plus basse énergie, dit *fondamental*, correspond à $n = 1$, soit :

$$E = -13,6 \text{ eV}$$

Le rayon de l'orbite (dite première orbite de Bohr) a_0 vaut alors $0,529 \text{ \AA}$ $\left(a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}, \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$

Les états correspondant à des énergies plus élevées ($n = 2, 3, 4$, etc.) sont dits *excités*.

L'état d'un électron, *appelé orbitale* (à ne pas confondre avec la notion d'orbite), est caractérisé par 3 nombres quantiques entiers :

- **n (positif) nombre quantique principal** détermine, nous l'avons dit, les valeurs possibles de l'énergie c'est-à-dire du rayon de l'orbite dans le modèle mécanique. Le volume dans lequel se meut l'électron croît avec n . On nomme couches K, L, M, N, O, ... l'ensemble des électrons caractérisés par $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

- **ℓ ($0 \leq \ell \leq n-1$) nombre quantique orbital**, détermine la forme du volume dans lequel se meut l'électron. Dans le modèle mécanique, ℓ varie comme l'excentricité de l'orbite. On appelle sous-couches s, p, d, f, ... les états caractérisés par $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$. Chaque sous-couche comprend, au maximum, $2(2\ell+1)$ électrons.

- **m_ℓ ($-\ell \leq m_\ell \leq \ell$) nombre quantique magnétique** qui détermine l'orientation du volume de déplacement par rapport à une direction arbitraire z appelé axe de quantification généralement dû à un champ magnétique. Dans le modèle mécanique, ce nombre croît au fur et à mesure que le plan orbital devient normal à l'axe de quantification (Figure 2).

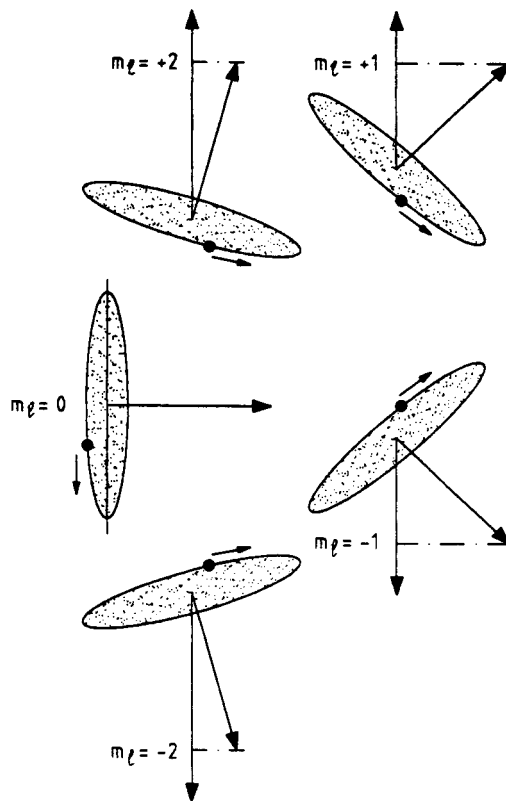
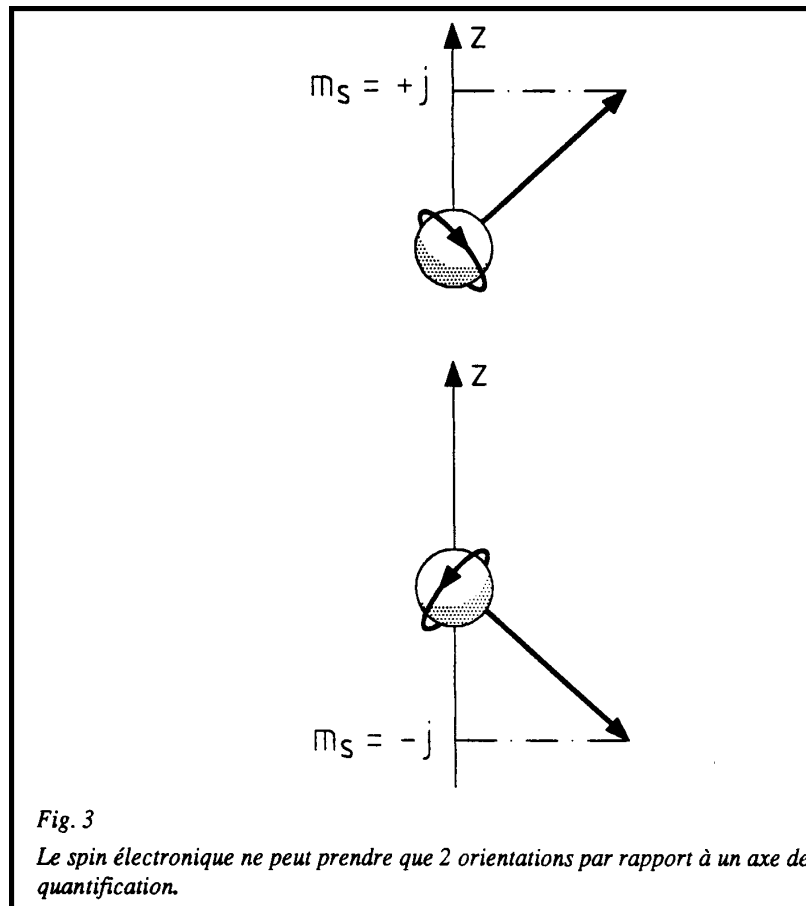


Fig. 2

Orientations permises du vecteur moment cinétique orbital quand $l = 2$.

Pour une orbitale donnée, la projection du vecteur \vec{L} sur l'axe de quantification, exprimée par rapport à son module, ne peut prendre que 2 valeurs :

- $m_s = \pm 1/2$, ce qui veut dire que l'axe de rotation de l'électron est incliné à 60° par rapport à l'axe de quantification (Figure 3).



On dit que l'électron est dans un état s (électron s) si $\ell = 0$ ce qui impose $m_\ell = 0$ et l'orbitale est désignée par 1s, 2s,..., ns; on parlera d'un électron p si $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, +1$ puis des électrons d, f...

En ce qui concerne la probabilité de présence, dans le cas des orbitales s, elle ne dépend que de r (on parle de symétrie sphérique). On schématise l'orbitale s :

- a) soit en définissant un domaine tel que la probabilité d'y rencontrer l'électron soit grande (Figure 4a),
- b) soit en utilisant un nuage de points dont la densité est liée à cette probabilité (Figure 4b).

On peut aussi la caractériser soit par la courbe de densité de présence par unité de volume dP/dV (Figure 5a) ou par unité de rayon (probabilité radiale, figure 5b).

Dans le cas des autres orbitales, la densité de probabilité ne dépend plus seulement que de r. Les représentations schématiques et les courbes précédentes deviennent, par exemple pour les orbitales 2p, conformes aux figures 6a&b. Pour les orbitales d et f, les nuages lobés deviennent encore plus complexes (Figures 7a&b où les signes dans les lobes sont ceux du module du vecteur moment cinétique orbital et traduisent le sens de rotation de l'électron autour du noyau).

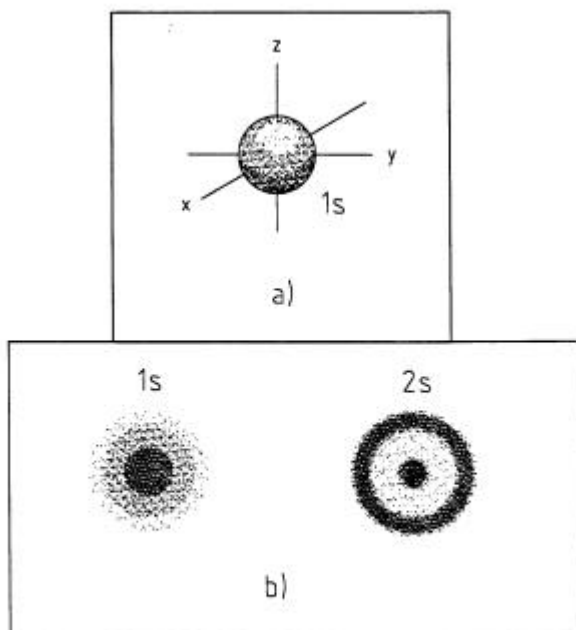


Fig. 4
Représentations schématiques des orbitales :
a) à domaine clos pour une orbitale 1s - b) à nuage pour les orbitales 1s et 2s.

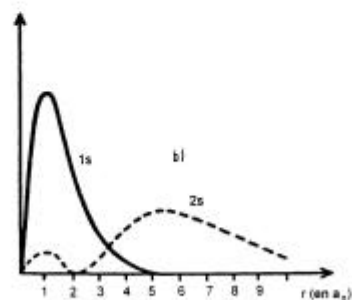
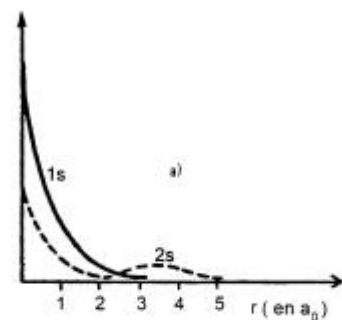


Fig. 5
Courbes de densité de probabilité pour les orbitales 1s et 2s :
a) par unité de volume - b) par unité de rayon.

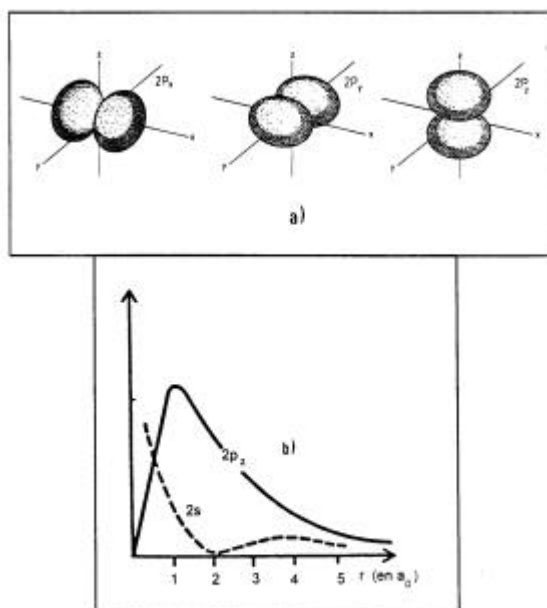


Fig. 6
a) Représentation des orbitales 2p.
b) Courbes de probabilité radiale de présence pour les orbitales 2s et 2p.

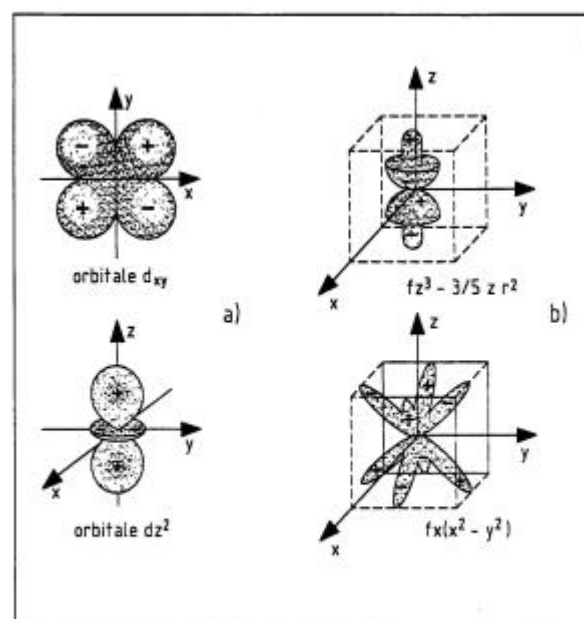
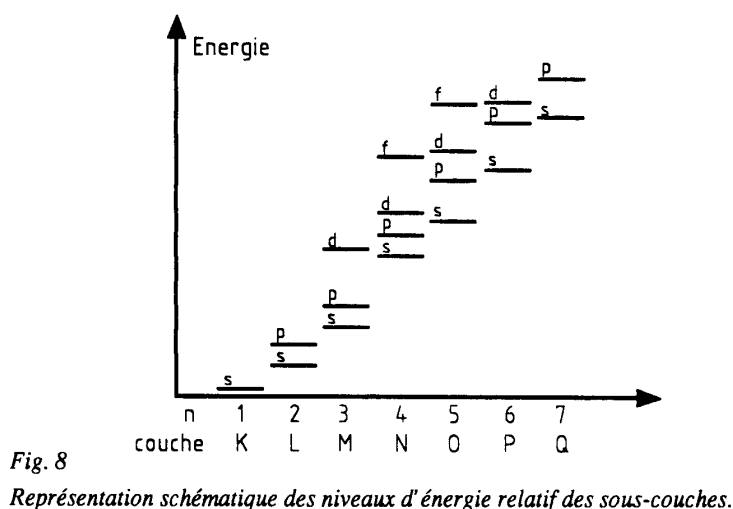


Fig. 7
Représentations de quelques orbitales d et f.

La dissymétrie spatiale de la répartition de la charge électronique autour du noyau fait, qu'en gros, une charge (ou une autre distribution de charges) s'approchant de l'atome voit des zones plus ou moins répulsives ou attractives selon que l'influence électronique ou nucléaire prédomine : c'est ce qui va permettre d'expliquer, en grande partie, les liaisons chimiques.

2.5 Les atomes polyélectroniques. [<http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements/>]

Le principe d'exclusion de Pauli exprime que 2 électrons ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques, en particulier *sur la même orbitale d'un atome (qui correspond aux 3 premiers nombres quantiques identiques)*, 2 électrons doivent avoir des « spins » opposés ou antiparallèles.



Dans les atomes polyélectroniques, les électrons ont des énergies qui dépendent de n et de ℓ . On a coutume d'utiliser un diagramme représentatif des énergies électroniques (Figure 8). On note sur cette figure que l'échelle en énergie n'est pas indiquée ; en effet, la position des niveaux dépend de Z et de A . Ce diagramme (voir l'exemple précis de la figure 11) constitue une signature d'un élément donné et est à la base de nombreuses techniques de caractérisation des surfaces (spectroscopie Auger et photoélectronique en particulier). A un niveau d'énergie, principalement caractérisé par n , peut correspondre plusieurs sous-niveaux dépendant de ℓ . Le tableau suivant donne les caractéristiques des orbitales s, p, d, et f, chacune pouvant comprendre 2 électrons de spins antiparallèles.

| Type d'orbitales | Nombres quantiques des orbitales | Nombre total d'orbitales dans chaque ensemble | Nombre total d'électrons par type d'orbitales |
|------------------|--|---|---|
| s | $\ell = 0 ; m_\ell = 0$ | 1 | 2 |
| p | $\ell = 1 ; m_\ell = 1,0,-1$ | 3 | 6 |
| d | $\ell = 2 ; m_\ell = 2,1,0,-1,-2$ | 5 | 10 |
| f | $\ell = 3 ; m_\ell = 3,2,1,0,-1,-2,-3$ | 7 | 14 |

La configuration électronique d'un atome dans son état fondamental est le résultat du remplissage successif des orbitales classées par ordre de niveaux d'énergie croissant, ce qui correspond au schéma de la figure 9 (règle de Klechkowski). Par exemple, le Potassium ($Z = 19$) a pour configuration électronique dans l'état fondamental, en indiquant le nombre d'électrons de chaque sous-couche en exposant : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

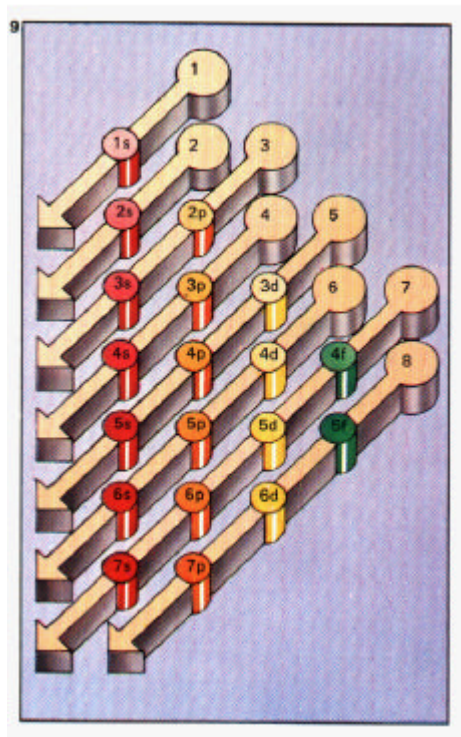
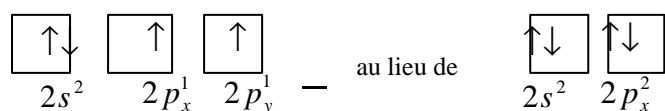


Fig. 9

Ordre de remplissage des sous-couches.

La règle de Hund précise que les électrons d'une sous-couche incomplète se placent d'abord à un par orbitale et « s'apparient » en doublets s'ils sont plus nombreux que les orbitales de la sous-couche considérée. Par exemple, l'Oxygène ($Z = 8$) noté $1s^2 2s^2 2p^4$ sera tel que les 4 derniers électrons occuperont les orbitales $2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ au lieu de $2p_x^2 2p_y^2$. On utilise souvent le schéma des cases quantiques représentatives des orbitales, par exemple la configuration de la couche L du carbone ($n = 2, 2s^2 2p^2$) sera représentée par :



Les électrons de la couche la plus éloignée (couche de valence comprenant les électrons périphériques ou optiques) sont responsables des propriétés chimiques du corps considéré. Dans la représentation de Lewis, ces électrons sont schématisés par des points entourant le symbole groupés en doublets ou célibataires sans distinction de sous-couches. Par exemple, pour le Chlore et le Carbone :



Toutes ces considérations nous permettent de mieux comprendre l'arrangement de la table de Meendeleev (Figure 10) pressentie du fait de la périodicité des propriétés chimiques des éléments que l'on peut regrouper en familles (Tableau suivant). La première colonne est celle des alcalins, dont la couche externe correspond à une orbitale s ne contenant qu'un électron. La dernière colonne, celle des gaz rares, correspond à 2 sous-couches pleines, décrites par des orbitales s et p, soit 8 électrons; la saturation de leurs sous-couches expliquent l'inertie chimique de ces corps. On constate que, lors des réactions chimiques, les corps s'allient de façon à saturer apparemment

leurs sous-couches externes : c'est la règle de Lewis ou de l'octet (qui a évidemment des

| GROUPE | | | | | | | |
|--------------------------------|--|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| I A | | | | | | | VIII A |
| 1 H 13.595 0.7542 37 | <div> <div>E_i Energie d'ionisation (eV)</div> <div>A Affinité électronique (eV)</div> <div>Rayon atomique (pm)</div> </div> | | | | | | 2 He 24.58 0.078 140 |
| II A | III A | IV A | V A | VI A | VII A | | |
| 3 Li 5.39 0.620 157 | 4 Be 9.32 <0 112 | 5 B 8.30 0.28 89 | 6 C 11.26 1.268 77 | 7 N 14.54 <0 74 | 8 O 13.61 1.462 74 | 9 F 17.42 3.399 72 | 10 Ne 21.56 <0 154 |
| 11 Na 5.14 0.548 191 | 12 Mg 7.64 <0 160 | 13 Al 5.98 0.46 143 | 14 Si 8.15 1.385 117 | 15 P 10.55 0.743 110 | 16 S 10.36 2.0772 104 | 17 Cl 13.01 3.615 99 | 18 Ar 15.76 <0 188 |
| 19 K 4.34 0.5012 235 | 20 Ca 6.11 <0 197 | 31 Ga 6.00 0.3 153 | 32 Ge 7.88 1.2 139 | 33 As 9.81 0.80 121 | 34 Se 9.75 2.0206 117 | 35 Br 11.84 3.364 114 | 36 Kr 14.00 <0 202 |
| 37 Rb 4.18 0.4860 250 | 38 Sr 5.69 <0 215 | 49 In 5.78 0.3 167 | 50 Sn 7.34 1.25 158 | 51 Sb 8.64 1.05 161 | 52 Te 9.01 1.9708 137 | 53 I 10.45 3.061 133 | 54 Xe 12.13 <0 216 |
| 55 Cs 3.89 0.4715 272 | 56 Ba 5.21 <0 224 | 81 Tl 6.11 0.3 171 | 82 Pb 7.41 1.1 175 | 83 Bi 7.29 1.1 182 | 84 Po 8.43 1.9 164 | 85 At 9.5 2.8 145 | 86 Rn 10.74 <0 240 |

| III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII B | | | I B | II B |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 21 Sc 6.56 <0 164 | 22 Ti 6.83 0.2 147 | 23 V 6.74 0.5 135 | 24 Cr 6.76 0.66 129 | 25 Mn 7.43 <0 137 | 26 Fe 7.90 0.25 126 | 27 Co 7.86 0.7 125 | 28 Ni 7.63 1.15 125 | 29 Cu 7.72 1.226 128 | 30 Zn 9.39 <0 137 |
| 39 Y 6.5 ~0 182 | 40 Zr 6.95 0.5 160 | 41 Nb 6.77 1.0 147 | 42 Mo 7.18 1.0 140 | 43 Tc 7.28 0.7 135 | 44 Ru 7.36 1.1 134 | 45 Rh 7.46 1.2 134 | 46 Pd 8.33 0.6 137 | 47 Ag 7.57 1.303 144 | 48 Cd 8.99 <0 152 |
| 57 La 5.61 0.5 187 | 72 Hf 7.0 <0 159 | 73 Ta 7.88 0.6 147 | 74 W 7.98 0.6 141 | 75 Re 7.87 0.15 137 | 76 Os 8.7 1.1 135 | 77 Ir 9.0 1.6 136 | 78 Pt 8.96 2.128 139 | 79 Au 9.22 2.3086 144 | 80 Hg 10.43 <0 155 |

Fig. 10

Table de Mendeleev.

exceptions). Les périodes 4, 5 et 6 comprennent entre les colonnes II et III des éléments de transitions incluant les terres rares et les actinides, tous ces corps ont une couche externe correspondant à une orbitale s (presque tous ont 2 électrons externes).

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VII |
|------------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---|--|--|--|
| ns ¹ alcalins (H) | ns ² alcalino- terreux | ns ² np ¹ | ns ² np ² | ns ² np ³ pyctinides | ns ² np ⁴ chalcogènes | ns ² np ⁵ halogènes | ns ² np ⁶ gaz rares He |
| Li | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | (Be) | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Mg | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Ca | | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Sr | | Pb | Bi | | | |
| | Ba | | | | | | |

Ceci est dû au mode de remplissage des sous-couches évoqué précédemment (Figure 9) : 4s se remplit avant 3d , 5s avant 4d et 4f, 6s avant 5d, 5f. On peut évoquer, à l'attention des spécialistes du vide confrontés aux problèmes de vapeurs métalliques, le cas de Zn , Cd et Hg dont les configurations sont respectivement [Ar] 3d¹⁰ 4s², [Kr] 4d¹⁰ 5s² et [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² qui sont donc saturés « presque » comme des gaz rares et ont une énergie de cohésion très faible. On essaie de les utiliser le moins possible et on veille à bien les piéger.

Les moments étant des grandeurs vectorielles s'additionnent comme telles dans les atomes polyélectroniques. On a l'habitude de caractériser l'état d'un tel atome par son moment orbital total L et son spin total S (les majuscules correspondant aux ensembles d'électrons). Dans le cas de i électrons, on a :

$$L = \sum_i \ell_i \quad S = \sum_i s_i \quad J = L + S$$

avec les moments magnétiques associés :

$$M_L = \sum_i m_{\ell_i} \quad M_S = \sum_i m_{s_i}$$

On représente un tel état atomique par la notation :

$$n^{2S+1} X_J$$

dans laquelle n est le nombre quantique principal de l'électron le plus extérieur et X, par analogie avec la notation s, p, d, f s'écrit S pour L = 0, P pour L = 1, D pour L = 2 et F pour L = 3....

Par exemple le Lithium, qui dans son état fondamental a pour configuration 1s² 2s¹, est tel que :

$$L = 0, M_L = 0, S = 1/2 \text{ et } M_S = \pm 1/2,$$

son état atomique s'écrit : 2²S_{1/2}

2S+1 est la multiplicité de spin, elle est à l'origine des lignes spectrales multiples (exemple du doublet à 5896 Å du Sodium dont l'état fondamental est 3²S_{1/2}), on parle d'ailleurs d'état singulet, doublet ou triplet.

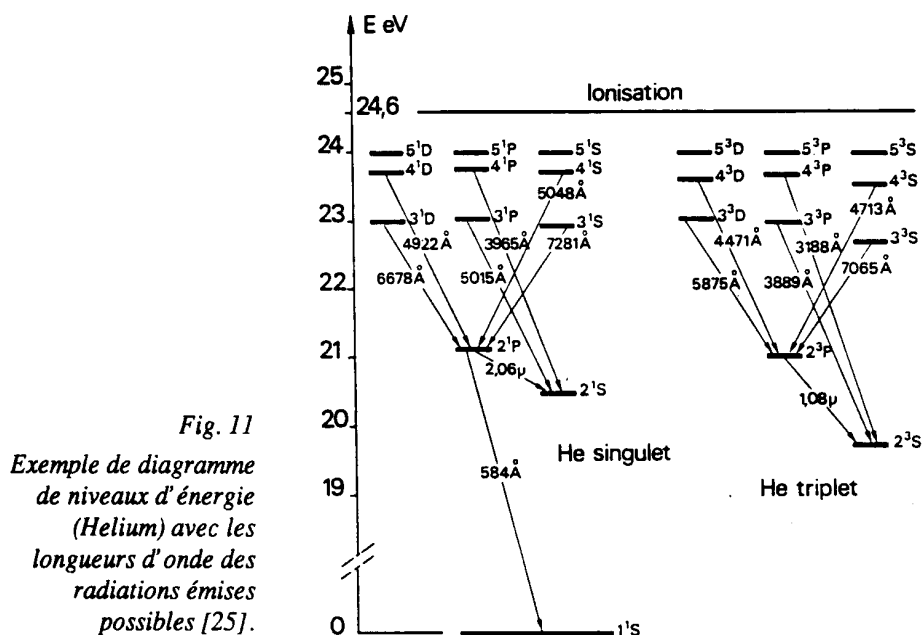
Du fait de l'indéterminisme qui préside à la localisation électronique, on donne des rayons effectifs moyens des atomes (table de la figure 10), qui sont de l'ordre de 0,3 nm et qui sont utiles pour la détermination des libres parcours moyens (Cf chapitre 4). Pour une même période, le rayon atomique décroît quand Z croît par le fait que l'attraction croissante des protons diminue les domaines de présence électronique. Il y a néanmoins augmentation de ce rayon à chaque fois que s'ajoute une couche, donc aux changements de période.

2.6 L'excitation, l'ionisation.

Dès que l'on apporte de l'énergie à un atome isolé, elle peut être utilisée à éloigner un ou plusieurs électrons du noyau (cas de l'excitation et de l'ionisation), les nouvelles orbitales permises étant bien entendu quantifiées. Comme dans le cas de la figure 8, on représente les états énergétiques permis sous forme d'un diagramme dit de niveaux d'énergie (Figure 11). L'énergie requise pour libérer l'électron le moins lié est l'énergie d'ionisation E_i (on dit potentiel d'ionisation le plus souvent en référence à la différence de potentiel permettant à un électron d'acquies cette énergie). Elle est exprimée en électrons-volts ($1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96.5 \text{ kJ.mole}^{-1}$) Cette ionisation positive transforme l'atome neutre en un ion positif. Dans les diagrammes de niveaux d'énergie, on réfère l'énergie d'un électron libre immobile au niveau d'énergie 0, ce qui place le diagramme dans les ordonnées négatives. Dans d'autres cas (notamment celui de la figure 11), c'est l'énergie du niveau fondamental qui est prise égale à 0. Prenons l'exemple de l'Hélium. Son état fondamental est 1^1S_0 , de type singulet c'est-à-dire que les spins des 2 électrons sont antiparallèles. L'énergie d'ionisation est de 24,6 eV. Une énergie inférieure permet d'avoir des états excités, par exemple l'état singulet 2^1S_0 dans lequel l'un des électrons est passé de la couche K à la couche L, en conservant son spin ou l'état triplet 2^3S_1 où son spin s'est retourné. En général, l'atome excité se désexcite en un temps court (à l'échelle de la nanoseconde) en émettant un ou plusieurs quantum lumineux dont la longueur d'onde λ et la fréquence ν sont données par les formules :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{et} \quad h\nu = E_1 - E_2$$

E_1 et E_2 sont respectivement les niveaux d'énergie de départ et d'arrivée et c la vitesse de la lumière = 299792458 m/s. L'énergie d'excitation ou d'ionisation peut être fournie par différentes perturbations externes : l'impact d'un électron ou d'un autre corpuscule et l'absorption d'un photon sont les principales. Un ion positif peut perdre un autre électron et devenir doublement positif et ainsi de suite, la perturbation ionisante devant avoir une énergie au moins égale à l'énergie (ou au potentiel) du degré d'ionisation correspondant.



Du fait de la non homogénéité spatiale des domaines électroniques autour du noyau de l'atome, certaines zones peuvent exercer une attraction suffisante pour que l'atome capte un électron surnuméraire et devienne un ion négatif. Cette capture libère de l'énergie (donc exothermique) et l'énergie qu'il faut dépenser pour libérer cet électron est appelée affinité électronique A. La table de la figure 10 donne les énergies de première ionisation et les affinités électroniques des éléments tandis que la figure 12 est le graphe des énergies de *énième* ionisation. Par exemple, l'obtention de U^{92+} nécessite au moins 130 keV d'apport d'énergie.

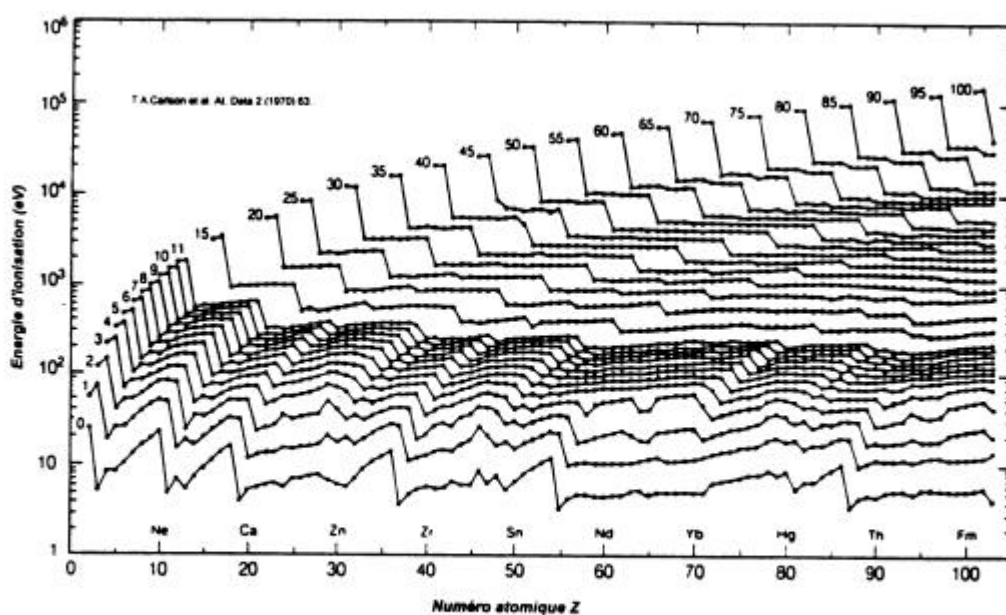


Fig. 12
Energie de énième ionisation en fonction de Z.

On remarque que les énergies de première ionisation sont dans le domaine de la dizaine d'eV. Elles sont les plus faibles pour les éléments de gauche de la table de Mendeleev. L'affinité électronique est inférieure à 4 eV, elle est maximale pour les halogènes, elle est négative pour les corps qui n'acceptent pas d'électron surnuméraire. Les éléments tendent vers la configuration électronique du gaz rare le plus proche : les alcalins fourniront aisément des ions positifs, les halogènes des ions négatifs. L'ionisation (et l'excitation) s'accompagne d'une variation importante du volume, en général d'un facteur voisin de 2 (diminution pour les ions positifs, augmentation pour les ions négatifs).

On caractérise parfois la tendance globale à perdre ou gagner des électrons par l'électronégativité d'un atome, prise souvent comme moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation et de l'affinité.

3. LA STRUCTURE MOLECULAIRE [4,5,6,7,8].

On rencontre rarement des atomes à l'état isolé (sauf les gaz rares par exemple). Les atomes s'associent entre eux pour former soit des molécules comportant de 2 à plusieurs milliers d'atomes soit des cristaux. Ces

molécules sont plus ou moins groupées suivant l'état physique du composé : solide, liquide ou gazeux. Pour bien comprendre comment se dissocient et s'ionisent ces molécules, il faut connaître le mécanisme des liaisons. Cette compréhension facilitera beaucoup celle des phénomènes d'adsorption, par exemple. Pour ce qui concerne le technicien du vide, nous nous limiterons à traiter les molécules dans l'état gazeux.

Deux atomes s'unissent pour former une molécule si l'énergie mécanique totale (qui se résume à l'énergie potentielle) de celle-ci est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés et réciproquement, la molécule se scindera dans le cas inverse. Pour bien comprendre cette notion fondamentale, on peut faire l'analogie avec deux charges électriques mises en présence : si elles sont de même signe et qu'on les rapproche lentement, l'énergie potentielle du système croît, les charges se repoussent ; si elles sont de signe contraire, leur rapprochement diminue l'énergie potentielle totale, elles s'attirent et forment une liaison. Les domaines de présence électronique des atomes liés seront modifiés par la liaison que l'on nomme liaison covalente parce qu'elle met en commun les électrons de valence de sorte que chaque atome atteigne la configuration stable d'un gaz rare. On rencontre dans les états condensés un autre type de liaison qu'est la liaison ionique caractérisée par cession ou capture d'électrons par chacun des atomes partenaires. Dans la théorie de l'adsorption interviennent des liaisons faibles dites intramoléculaires ou de Van der Waals.

Nous décrirons la liaison covalente d'abord entre deux atomes identiques (molécule diatomique homonucléaire), puis nous traiterons des molécules diatomiques hétéronucléaires. Enfin, brièvement, des molécules polyatomiques.

3.1 La molécule diatomique homonucléaire. Le modèle de Lewis.

Pourquoi les gaz non nobles forment systématiquement des molécules diatomiques à température ambiante? Si nous traçons, par exemple dans le cas de l'Hydrogène, l'évolution de l'énergie potentielle du système formé par les 2 atomes en fonction de leur distance (Figure 13), on obtient une courbe présentant un minimum pour une distance d'équilibre proche du rayon atomique, correspondant à une importante interpénétration des nuages électroniques (Figure 14), la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre le nuage négatif commun et les charges positives des noyaux, le nuage étant plus présent entre les deux noyaux. Comme dans le cas d'un ressort par rapport à sa position d'équilibre, écarter ou rapprocher les atomes nécessite de fournir une énergie extérieure. La molécule H_2 n'existe que parce que la liaison implique ce minimum énergétique. *L'énergie qu'il faut dépenser pour écarter à l'infini les 2 atomes est l'énergie de liaison ou de dissociation (quelques exemples dans le tableau suivant).* La mécanique quantique, avec la dualité onde-corpuscule, a montré que la vision précédente correspond aux deux ondes associées aux électrons qui interfèrent de façon constructive. Cet état, dit orbitale moléculaire liante, correspond à une symétrie de révolution de la densité de présence électronique par rapport à l'axe passant par les noyaux. Par analogie avec l'orbitale électronique de type s, on convient de la nommer orbitale σ .

LIAISONS SIMPLES (Energies de liaison en eV)

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|--------|-----|--------|-----|-------|-----|---------|-----|
| H - H | 4,5 | C - H | 4,3 | N - H | 4,0 | O - H | 4,8 | F - F | 1,6 |
| H - F | 5,8 | C - C | 3,6 | N - N | 1,6 | O - O | 1,5 | Cl - Cl | 2,5 |
| H - Cl | 4,5 | C - Cl | 3,4 | N - O | 1,8 | O - F | 2,2 | Br - Br | 2,0 |
| H - Br | 3,8 | C - N | 3,0 | N - F | 2,8 | S - H | 3,8 | I - I | 1,6 |
| H - I | 3,1 | C - O | 3,6 | N - Cl | 2,1 | S - S | 2,8 | | |

LIAISONS MULTIPLES (Energies de liaison en eV)

| | | | | | | | |
|------------------|-----|-------|-----|------------------|-----|------------------|-----|
| C = C | 6,4 | C = O | 7,5 | C = N | 6,4 | N = N | 4,3 |
| C [≡] C | 8,4 | | | C [≡] N | 9,2 | N [≡] N | 9,8 |

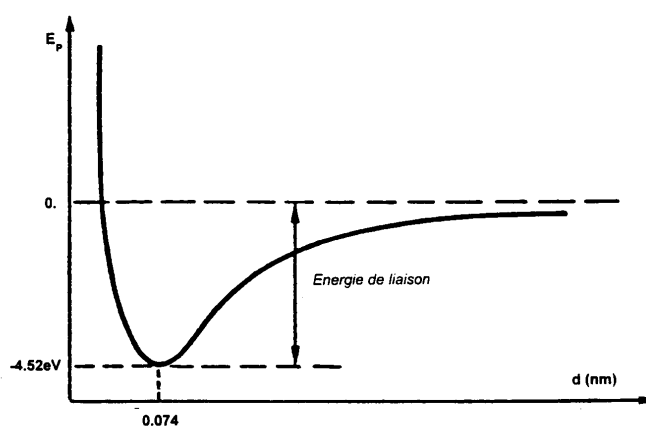


Fig. 13

Courbe d'évolution de l'énergie potentielle du système $H + H$ en fonction de la distance inter-atomique.

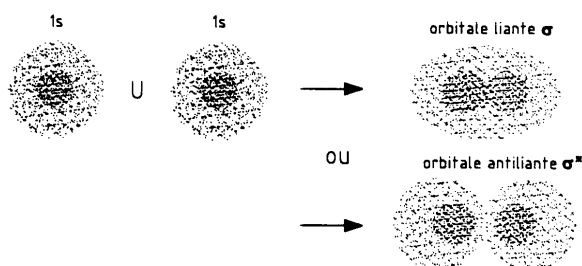
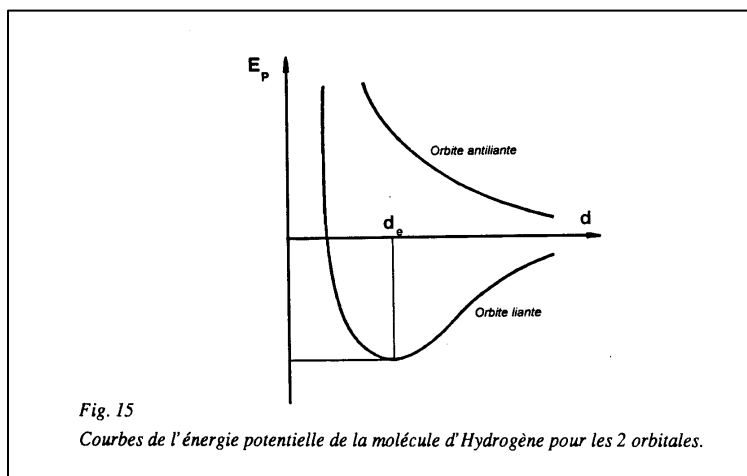


Fig. 14

Répartition des nuages électroniques dans les 2 types d'orbitale de la molécule d'Hydrogène.

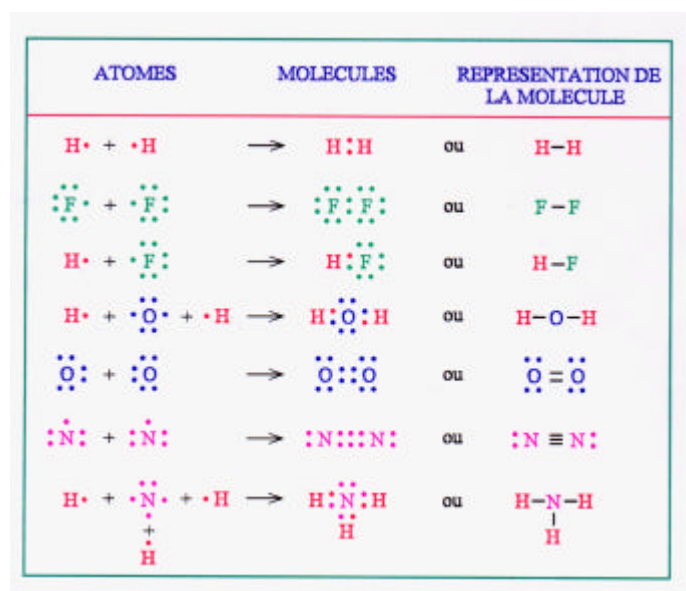
Une autre association des ondes est destructive, elle correspond à une répartition du nuage électronique de part et d'autre des noyaux ; c'est une orbitale moléculaire antiliante notée σ^* (Figure 15, où l'on voit que la courbe de l'énergie potentielle ne présente pas de minimum). Cet état instable peut subsister dans les molécules complexes. On montre que les spins électroniques sont antiparallèles dans l'orbitale liante (état singulet) et parallèles dans

l'antiliante (état triplet) sans que le principe de Pauli soit responsable du type de liaison alors qu'il empêche la construction d'une molécule triatomique.



On peut généraliser les raisonnements relatifs à la molécule H_2 : deux atomes peuvent former une liaison atomique s'ils possèdent un ou plusieurs électrons célibataires. Ils occupent alors une orbitale moléculaire liante, on parle de liaison par doublet (modèle de Lewis). Les tableaux suivants montrent quelques représentations d'éléments dans ce modèle et quelques réactions. Rappelons que dans l'état fondamental d'un atome, les spins des électrons célibataires sont parallèles (règle de Hund), la covalence de cet atome est le nombre d'électrons célibataires qu'il contient ; on comprend pourquoi les gaz nobles ne se présentent pas sous forme moléculaire : leurs électrons de valence sont tous appariés.

| ELEMENT | CONFIGURATION | DIAGRAMME |
|---------|------------------|-----------|
| Li | [He] $2s^1$ | Li • |
| Be | [He] $2s^2$ | Be : |
| B | [He] $2s^2 2p^1$ | • B : |
| C | [He] $2s^2 2p^2$ | • C • |
| N | [He] $2s^2 2p^3$ | • N • |
| O | [He] $2s^2 2p^4$ | • O • |
| F | [He] $2s^2 2p^5$ | • F • |
| P | [Ne] $3s^2 3p^3$ | • P • |
| S | [Ne] $3s^2 3p^4$ | • S • |
| Cl | [Ne] $3s^2 3p^5$ | • Cl • |



Comme pour l'atome, on peut calculer L et M_L et caractériser les états et orbitales moléculaires en employant les symboles grecs équivalents aux symboles s, p, d, f, S, P, D, F conformément au tableau suivant (pour les molécules linéaires) :

| Type d'orbitale | m_l | Etat | M_l |
|-----------------|---------|----------|---------|
| σ | 0 | Σ | 0 |
| π | ± 1 | Π | ± 1 |
| δ | ± 2 | Δ | ± 2 |
| φ | ± 3 | Φ | ± 3 |

Avec l'expression générale d'un terme :

$$^{2S+1}X_L$$

Par exemple, la molécule d'Hydrogène correspond à un état $^1\Sigma$.

Nous venons de voir qu'une orbitale moléculaire est une combinaison d'orbitales atomiques. La figure 16 montre quelques exemples de combinaisons d'orbitales avec les conventions de signe déjà mentionnées ci-dessus. (On notera que l'on confond la notion d'orbitale qui est un état caractérisé par 3 nombres quantiques et la représentation des domaines de présence électronique). Deux orbitales atomiques de type s donnent une orbitale moléculaire de type σ (liante ou antiliante). Deux orbitales atomiques de type p peuvent donner des orbitales moléculaires de type σ ou de type π selon l'orientation des orbitales p. La figure 18d illustre la complexité des combinaisons dès que l'on a à faire à des atomes lourds. Dans le cas ici du Fluor où seules les 3 orbitales 2p occupées par les 5 électrons de valence sont représentées, 2 atomes se présentent sur un axe z commun. Les 2 orbitales $2p_z$ se combinent pour donner 2 orbitales moléculaires σ l'une liante l'autre antiliante, les 4 orbitales $2p_x$ et $2p_y$ donnent 4 orbitales moléculaires de type π , dont 2 liantes et 2 antiliantes. Selon le nombre d'électrons de valence non appariés (célibataires), la liaison peut être multiple (double pour O_2 , triple pour N_2 par exemple). Sans aller plus avant dans ces considérations délicates, on peut tirer quelques conclusions intéressantes pour éclairer les processus de dissociation et d'ionisation des molécules :

- la liaison moléculaire est de type électrodynamique ;

- les orbitales antiliantes correspondent à des énergies potentielles supérieures à celles des orbitales liantes, *la molécule n'existe que si l'énergie potentielle totale est inférieure à celle des atomes isolés* ;
- la force de liaison est directement liée à l'étendue de la zone de recouvrement des orbitales.

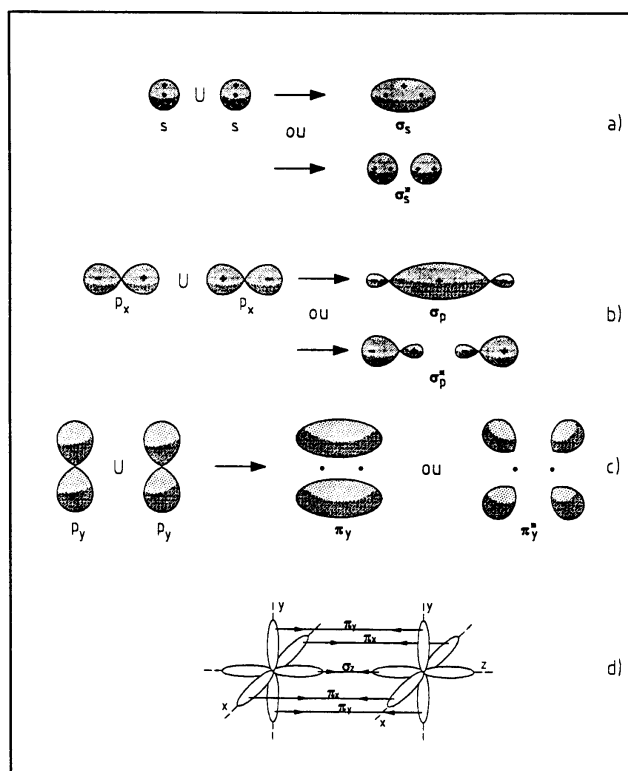


Fig. 16
a) Combinaison d'orbitales s.
b) Combinaison axiale d'orbitales p.
c) Combinaison transverse d'orbitales p.
d) possibilités de recouvrement des orbitales 2p de 2 atomes de Fluor.

3.2 Les molécules diatomiques hétéronucléaires et polyatomiques.

La description de la liaison entre deux atomes A et B différents est basée sur le même principe que précédemment mais la symétrie des orbitales moléculaires par rapport au plan perpendiculaire à l'axe internucléaire au milieu de AB disparaît. Sur la figure 17, on voit le cas d'une combinaison d'orbitales s et d'orbitales s et p (par exemple l'hydruure de Lithium, LiH). La dissymétrie électronique induit une polarisation de la liaison (il y a davantage d'électrons vers l'élément le plus électronégatif), *cette polarisation est à la base des forces intermoléculaires de Van der Waals* (qui sont à l'échelle du centième d'eV). Elle est plus faible dans le cas de combinaison d'orbitales de même type (cas de l'oxyde de Carbone, CO, par exemple).

Dans les molécules polyatomiques, il faut considérer que chaque électron est soumis à l'influence simultanée de tous les noyaux atomiques en présence dans la molécule. Les combinaisons d'orbitales deviennent si complexes qu'il est hors de notre propos de les décrire. Les molécules ne sont plus systématiquement linéaires, la figure 18 montre deux exemples de molécules simples tridimensionnelles (l'ammoniac NH_3 et l'eau H_2O). Les liaisons sont à l'échelle de l'eV.

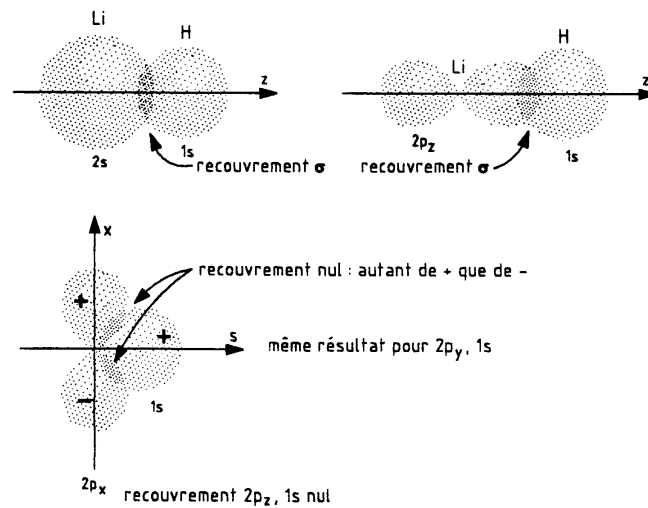


Fig 17
Recouvrement des orbitales dans l'Hydruure de Lithium LiH.

Lorsque ces molécules subissent des perturbations extérieures, il est aisé de comprendre que plusieurs effets peuvent être générés :

- un ou plusieurs électrons peuvent changer d'orbitales, la molécule est excitée voire ionisée. Sa polarisation en est affectée.

Si le nombre d'orbitales non liantes excède celui des liantes, la molécule se dissocie, soit en atomes isolés soit en fragments éventuellement ionisés positivement ou négativement ;

- il peut y avoir mouvement de la molécule ou de ses atomes, effet traité dans le paragraphe suivant.

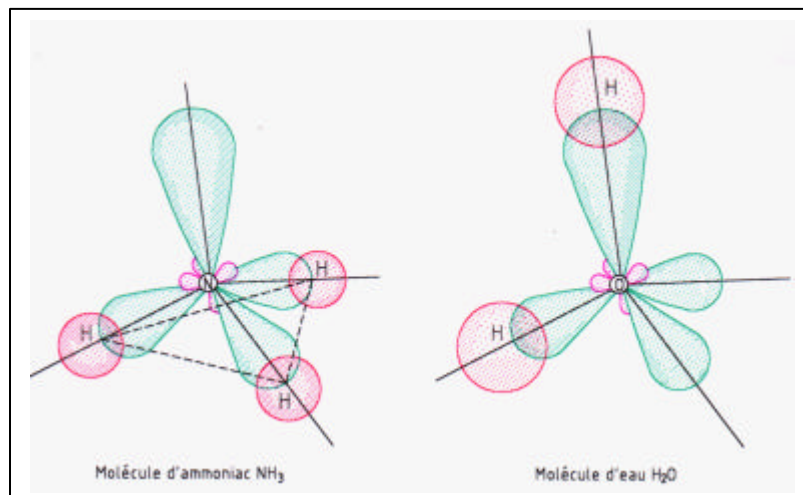
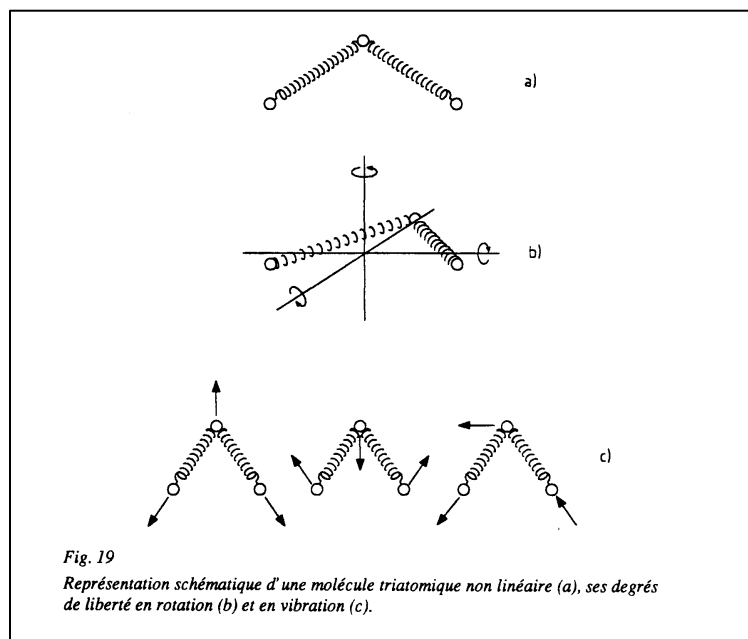


Fig. 18
Deux molécules tridimensionnelles où apparaît la complexité de la répartition des orbitales.

3.3 Les énergies de rotation et de vibration des molécules.

Considérons une molécule comme un groupe d'atomes liés par des forces électrostatiques, schématisables par des boules reliées entre elles par des ressorts (Figure 19a dans le cas de 3 atomes). Plaçons-nous dans le cas d'une perturbation n'occasionnant pas de modification de la structure électronique de la molécule (par exemple, une élévation de température), 3 types de mouvements peuvent être induits :

- une translation de l'ensemble de la molécule suivant 3 degrés de liberté,
- une rotation autour du centre de gravité moléculaire suivant 3 autres degrés de liberté (Figure 19b),
- une oscillation des atomes les uns par rapport aux autres. Cette vibration se fait suivant $3n-6$ degrés de liberté (n est le nombre d'atomes de la molécule considérée comme non linéaire, figure 19c).



La mécanique quantique montre que les énergies relatives à ces mouvements sont quantifiées : on peut établir des diagrammes de niveaux d'énergie pour ces mouvements. Une perturbation induit des « transitions » entre les niveaux d'énergie et, réciproquement, une transition inverse peut fournir de l'énergie, par exemple sous forme lumineuse (spectres de rotation-vibration des molécules). Le tableau ci-dessous donne les ordres de grandeur des écarts entre les niveaux pour les 4 types de transitions.

| | |
|--------------|---------------|
| Electronique | 1 eV |
| Vibration | 10^{-2} eV |
| Rotation | 10^{-5} eV |
| Translation | 10^{-16} eV |

On voit que l'écart énergétique entre les niveaux de translation est infime, ce qui justifie la non-prise en compte de ces effets quantiques dans la théorie cinétique des gaz. Les molécules en phase gazeuse ont de l'énergie de

chaque espèce. On suppose que tous ces mouvements sont indépendants les uns des autres et qu'une énergie externe est absorbée sans qu'un mouvement soit privilégié par rapport à un autre.

3.4 L'excitation, la dissociation, l'ionisation des molécules.

Nous avons traité l'excitation et l'ionisation atomiques au paragraphe 2.6 à partir des diagrammes de niveaux d'énergie. Le cas des molécules est beaucoup plus complexe, nous allons commencer par la molécule diatomique de type AB. Reportons-nous à la figure 20 qui reprend les éléments de base de la figure 13 sur la courbe 1. Supposons que la perturbation externe n'introduit que des variations d'énergie potentielle de la molécule. L'énergie qu'elle cède peut être :

- transformée en vibrations des atomes autour de la position d'équilibre. Les atomes s'éloignent d'autant plus de cette position (GH vers IJ par exemple) que l'énergie cédée est grande;
- absorbée par un ou plusieurs électrons qui changent d'orbitales plaçant la molécule dans un état excité ou ionisé sans dissociation (courbe 2). Comme pour les atomes, la désexcitation de la molécule s'accompagne généralement d'une émission de lumière;
- absorbée avec dissociation. L'ion moléculaire apparaît toujours avant la dissociation. Si la perturbation est trop violente, les vibrations de la molécule ionisée n'absorbent pas assez d'énergie et il y a dissociation pouvant s'accompagner d'une ionisation des fragments (courbe 3) et cession d'une énergie cinétique.

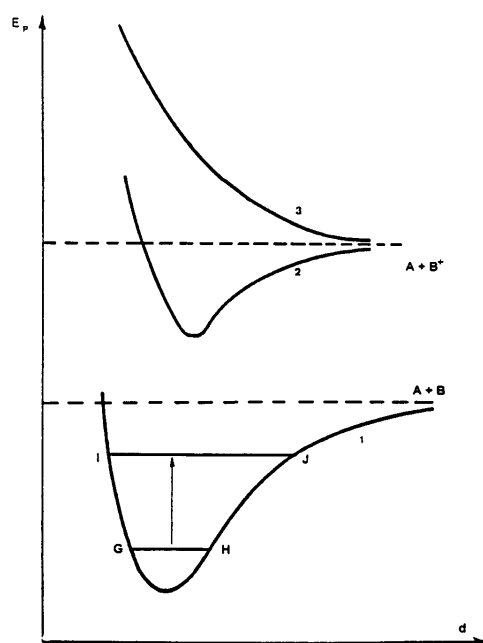


Fig. 20

Courbes d'énergie potentielle d'une molécule AB en fonction de la distance interatomique pour 3 perturbations :

1) Augmentation des vibrations internes (GH → IJ).

2) Excitation/Ionisation (2).

3) Dissociation (3).

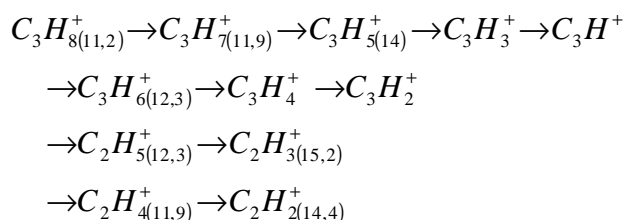
Les processus sont identiques pour les molécules polyatomiques qui se dissocient en de multiples fragments par rupture des liaisons internes d'abord les plus faibles. On appelle énergie ou potentiel d'apparition le seuil

énergétique où un fragment donné apparaît ionisé. Ce seuil dépend de la molécule initiale et du fragment. L'abondance relative de ce dernier en fonction de l'énergie dépend de la nature de la perturbation. Par analogie avec les atomes isolés, le potentiel d'ionisation d'une molécule est l'énergie minimale de la perturbation pour laquelle apparaît l'ion moléculaire.

Imaginons ces processus par l'exemple du propane, C_3H_8 . La structure de la molécule est :



Le schéma de fragmentation possible est le suivant, avec les énergies d'apparition entre parenthèses :



Lesquels donnent aussi des fragments secondaires (C_2H^+ , CH_2^+ , CH^+). Tous ces fragments ont une abondance dépendant de l'énergie primaire et du temps écoulé depuis l'excitation.

On constate que la fragmentation intervient principalement pour les orbitales antiliantes puis pour celles correspondant à des moments orbitaux élevés. Le tableau ci-dessous donnent les potentiels d'apparition (en eV) des fragments obtenus à partir du méthane (CH_4) et de l'éthane (C_2H_6).

| CH_4 | | C_2H_6 | | | |
|----------|------|------------|------|---------------|------|
| CH_4^+ | 13,2 | $C_2H_6^+$ | 11,5 | CH_3^+ | 13,9 |
| CH_3^+ | 14,5 | $C_2H_5^+$ | 12,7 | CH_2^+ | 16,3 |
| CH_2^+ | 15,8 | $C_2H_4^+$ | 11,4 | CH^+ | 24,6 |
| CH^+ | 23,4 | $C_2H_3^+$ | 15,3 | C^+ | 30,5 |
| C^+ | 26,8 | $C_2H_2^+$ | 15 | $C_2H_5^{++}$ | 32,2 |
| | | C_2H^+ | 27,1 | H_2^+ | 28,1 |
| | | C_2^+ | 31,6 | H^+ | 20,9 |

L'ionisation dans la technique du vide est le plus souvent due à l'interaction entre des molécules gazeuses et des électrons énergiques produits à partir d'un filament chauffé. Cette « ionisation positive par impact ou par bombardement électronique » est le résultat d'une collision. On imagine que cette collision est un « cataclysme » du type choc de boules de billard. En fait, il n'en est rien : c'est une interaction dans laquelle la force électrostatique répulsive entre l'électron incident et un électron lié de la particule cible est responsable par l'impulsion qu'elle donne de l'éjection de ce dernier. On conçoit que l'efficacité de cette interaction dépend à la fois de la vitesse de l'électron incident mais aussi du volume et de la nature de la cible. En particulier la section présentée par celle-ci joue un rôle déterminant dans l'efficacité de production des ions. Nous allons décrire la collision de molécules entre elles pour introduire la notion de « section efficace de collision » que nous étendrons par la suite à l'ionisation et qui peut se généraliser à d'autres types d'interactions.

4.1 La collision entre sphères rigides. Le libre parcours moyen.

Dans une enceinte à vide, les molécules gazeuses se propagent en ligne droite sauf au moment d'une collision avec soit une autre molécule soit une paroi. Si nous assimilons ces molécules (supposées identiques) à des sphères rigides de diamètre d (Figure 21), il y a collision intermoléculaire quand la distance entre leurs centres est égale à d . Supposons que les molécules soient toutes au repos à l'exception d'une seule ; cette molécule entre en collision avec une autre si le centre de cette dernière est située dans le cylindre de base πd^2 balayé par la première. Si N est le nombre de molécules par unité de volume, le nombre dn de collisions subies par la molécule mobile parcourant la distance dx est :

$$dn = \pi d^2 N dx$$

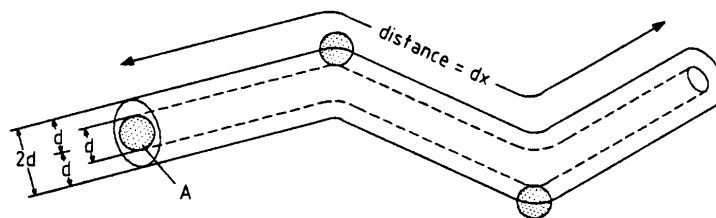


Fig. 21
Volume balayé par la molécule A sur le trajet dx .

Cette formule montre que l'efficacité de l'interaction est liée à la section géométrique de la cible $s = \pi d^2$. Lorsque l'on considère un autre type d'interaction, on substitue à cette section géométrique la notion de section efficace de l'interaction. En particulier, l'ionisation est une interaction à distance entre un électron et une cible de contour électrostatique mal défini puisque la mécanique quantique ne donne que des probabilités de présence des électrons du cortège de la cible, ce qui rend illusoire toute utilisation d'une section géométrique.

Les autres interactions que nous considérerons sont de type ionisantes : photoionisation, ionisation de champ, de surface, chimi-ionisation, etc.

En ne considérant plus les molécules gazeuses comme immobiles, on montre que la distance moyenne parcourue entre deux collisions appelée libre parcours moyen λ vaut :

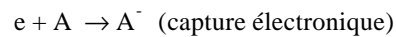
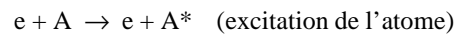
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N}$$

grandeur que l'on peut définir pour d'autres interactions.

5. L'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE [9,10,11,12].

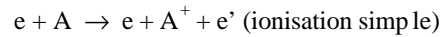
L'ionisation par impact électronique peut être positive ou négative. Dans la technique du vide, l'ionisation positive est la plus fréquemment considérée, commençons par elle. Considérons des électrons ionisants monocinétiques et notons que la durée d'interaction est inférieure à la femtoseconde pour une énergie de l'ordre de l'eV eu égard aux dimensions atomiques.

Rappelons les différents schémas d'ionisation au fur et à mesure que l'énergie électronique croît, d'abord dans le cas d'un atome A :



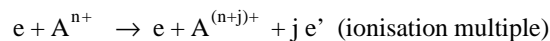
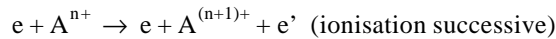
Ce processus est l'attachement, il est à la base de l'ionisation négative en volume.

Ensuite, pour une énergie > énergie d'ionisation :



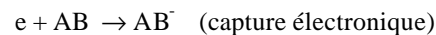
e' indiquant l'électron éjecté, dont l'énergie cinétique est, au maximum, la différence entre les énergies incidente et d'ionisation.

Puis peut intervenir la formation d'ions multichargés :

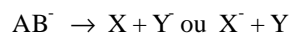


Puis dans le cas d'une molécule AB :

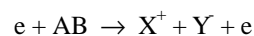
l'ionisation est une transition verticale sur le diagramme d'énergie potentielle, parce que le temps d'interaction est très inférieur aux constantes de temps des autres mouvements internes (vibration par exemple), donc la distance interatomique dans la molécule ne change pas pendant l'ionisation (principe de Franck-Condon). Ensuite l'ion peut vibrer voire se dissocier. A basse énergie, on obtient :



qui peut se dissocier :



A énergie encore plus élevée, peut intervenir une dissociation polaire :

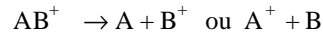


ou l'inverse selon l'électronégativité des fragments.

Au-delà se forme l'ion moléculaire :



avec, éventuellement, dissociation ultérieure (dès que l'énergie a dépassé le potentiel d'apparition de A ou B+) :



Ensuite peuvent intervenir des ionisations multiples. Enfin la molécule et ses fragments peuvent être totalement décomposés et ionisés.

5.1 L'ionisation atomique.

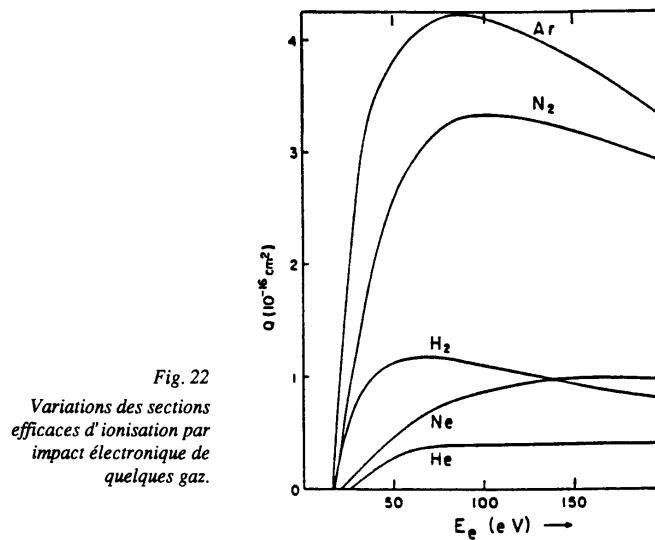
Dans le cas simple d'atomes neutres X de densité N par cm^3 , bombardés par N_e électrons d'énergie E sur un parcours dx, le nombre d'ions dn^+ créés obéit à l'équation :

$$dn^+ = \sigma N N_e dx$$

σ étant la section efficace de première ionisation en cm^2 . En utilisant des intensités de courant, en exprimant N à partir de la pression P (en hPa ou mbar) exercée par les atomes neutres sur un parcours L, on obtient :

$$I^+ = 2.65 \cdot 10^{16} \sigma P \Gamma L$$

Si P est prise égale à 1 mbar, L à 1 cm et Γ à 1, I^+ est nommée probabilité d'ionisation, proportionnelle à σ . C'est cette relation qui est à la base de la théorie de la jauge à ionisation ; elle permet la mesure d'une pression par détection d'un courant d'ions, ces deux grandeurs étant proportionnelles. La mesure des sections efficaces absolues est très délicate et elles restent encore mal connues ; la figure 22 montre $\sigma = f(E)$ pour les gaz courants. La section efficace, nulle en dessous de l'énergie d'ionisation, croît dans l'échelle des 10^{-16} cm^2 , ce qui est de l'ordre de grandeur de la section géométrique, atteint son maximum pour environ 3 fois l'énergie d'ionisation et décroît lentement. Les sections efficaces relatives sont mieux connues puisqu'elles peuvent se



déduire des abondances d'ions dans un spectromètre de masse par exemple. Une formule analytique semi-empirique très utilisée pour exprimer la section efficace de première ionisation, due à W. Lotz [13], s'écrit :

$$s = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/E_i)}{E/E_i} \{1 - b_i \exp[-c_i(E/E_i - 1)]\}$$

i est le numéro de la sous-couche compté à partir de la plus extérieure, a_i , b_i et c_i sont des constantes dépendant de l'atome, E_i l'énergie d'ionisation de l'électron le moins lié de la sous-couche et q_i le nombre d'électrons qu'elle

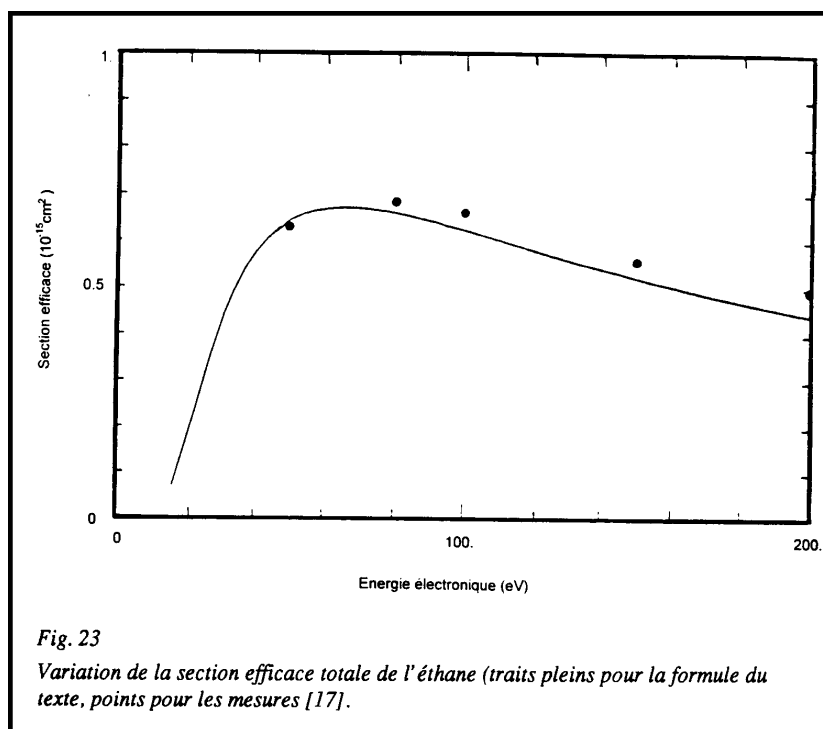
contient. En général $a_i \approx 4.5 \cdot 10^{-14}$, b_i et c_i sont compris entre 0 et 1. Cette formule peut être étendue au cas de l'ionisation multiple. Notons qu'à chaque nouveau degré d'ionisation correspond une chute de la section efficace, d'un facteur compris entre ≈ 5 et 10. Elle permet d'exprimer simplement la sensibilité d'une jauge pour une autre tension grille que celle du constructeur.

5.2 L'ionisation moléculaire [14,15,16].

La quantification est plus délicate. Comme dans l'ionisation atomique, on peut établir une relation de production d'ions à partir d'une section efficace, la différence réside dans la fragmentation de la molécule, chaque fragment étant justiciable d'un traitement propre. La figure 23 montre l'évolution de la section efficace totale de l'éthane, C_2H_6 , c'est-à-dire incluant la contribution de tous les atomes. L'évolution est similaire à celle de la figure 22, ce qui a amené à tenter de donner des représentations analytiques, dont celle de D. Margreiter et al [17], qui, comme celle de Lotz, donne des résultats proches des mesures expérimentales. Avec $u = E / E_{lm}$, la section efficace de première ionisation, somme des sections efficaces des m atomes constitutants, s'écrit :

$$S = \sum_1^m \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{1}{u} \left(\frac{u-1}{u+1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2u} \right) \ln \left[2.7 + (u-1)^{1/2} \right] \right\}$$

Avec les mêmes notations que dans la formule de Lotz, les constantes a_i étant de l'ordre de $2 \cdot 10^{-16}$.



La figure 24 montre l'évolution des sections efficaces totales et des fragments de l'acétylène, C_2H_2 , à titre d'exemple. La forme est toujours la même, mais il n'y a pas d'inter-relations évidentes ; on pourrait noter que ces sections efficaces sont généralement d'autant plus faibles que le potentiel d'apparition du fragment correspondant est élevé et que l'abondance relative des différents fragments dépend de l'énergie des électrons incidents quand celle-ci est faible mais très peu au-delà de 100 eV, ce qui est fondamental pour la spectroscopie de masse.

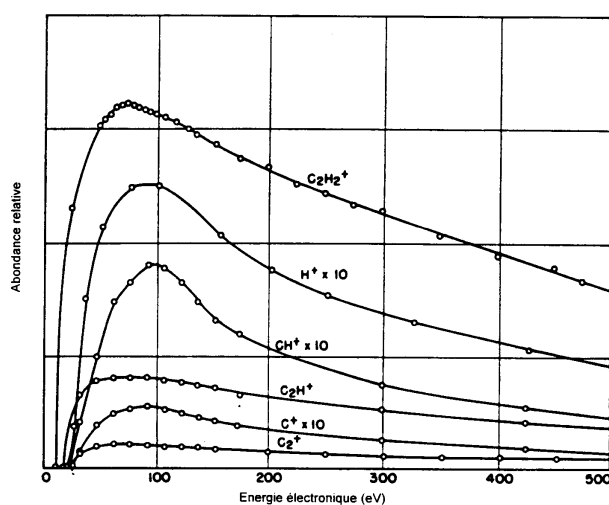


Fig. 24
Variation des sections efficaces relatives d'ionisation des fragments de l'acétylène.

Ces sections efficaces partielles sont-elles prévisibles? Oui, avec beaucoup de difficultés. Cela nécessite de connaître la structure spatiale de la molécule et les orbitales relatives aux liaisons ainsi que l'évaluation de la répartition des énergies de rotation et de vibration au sein de la molécule. Il est hors de propos d'en faire la théorie ici.

Dans la pratique du technicien du vide, les résultats de ces considérations sont des tableaux d'abondance relative des différents ions dans lesquels on attribue arbitrairement la valeur 100 à l'ion le plus abondant. Par exemple, pour le propane, on a le tableau suivant où le rapport masse/degré A/Z d'ionisation le plus élevé correspond à l'ion moléculaire :

| A/Z | 15 | 26 | 27 | 28 | 29 | 38 | 39 | 41 | 42 | 43 | 44 |
|--------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Fragment | CH_3^+ | C_2H_2^+ | C_2H_3^+ | C_2H_4^+ | C_2H_5^+ | C_3H_2^+ | C_3H_3^+ | C_3H_5^+ | C_3H_6^+ | C_3H_7^+ | C_3H_8^+ |
| Abondance relative | 5,9 | 6 | 40,3 | 59,5 | 100 | 4 | 15 | 12,9 | 5,8 | 23,1 | 29,2 |

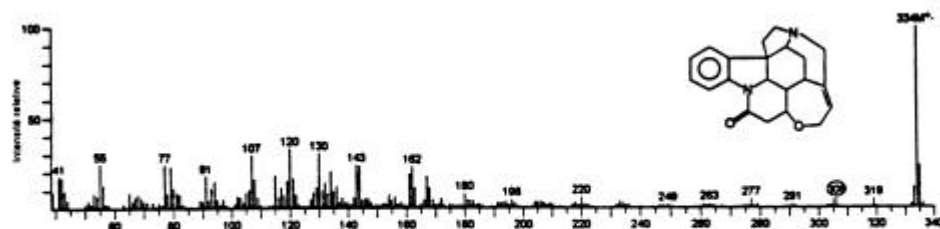


Fig. 25
Spectre de masse de la strychnine [16].

La mesure précise des rapports d'abondance relative d'ions fragments joue un rôle fondamental pour la

détermination de la structure des molécules complexes en vue de leur synthèse. La figure 25 montre le spectre de masses de la strychnine. Ce type de spectres, qui est une signature d'un corps donné, est maintenant intégré dans les bibliothèques des logiciels associés aux analyseurs de gaz, pour les molécules simples.

5.3 La thermo-ionisation.

Il pourrait paraître incongru de parler d'ionisation thermique dans le chapitre relatif à l'ionisation par bombardement électronique, et pourtant le processus de base est le même.

Lorsque l'on chauffe un gaz à la température T , les électrons libres qui existent toujours, dus aux rayons cosmiques par exemple, ont une distribution de vitesses de type Maxwell-Boltzmann comme les molécules du gaz. Cette distribution a une traîne vers les hautes vitesses. Plus T est élevée, plus le nombre d'électrons très énergiques croît et plus l'ionisation par bombardement croît. Si le gaz est en équilibre thermodynamique, les densités volumiques des différentes populations obéissent à la loi de Saha :

$$\frac{N^+ N^-}{N_0} = \frac{g^+ g_e}{g_0} \exp\left[-(E_i / kT)\right]$$

k étant la constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, T la température de la surface en K, g^+ , g_e , g_0 , N^+ , N^- et N_0 , les poids statistiques (degrés de dégénérescence) et les densités des ions, des électrons et des neutres. Le tableau ci-dessous donne les poids statistiques de quelques particules :

| He | H | H ⁺ | He | He ⁺ | Ne | Ne ⁺ | A | A ⁺ | Alcalin | Alcalin ⁺ | N | N ⁺ | O | O ⁺ |
|----|---|----------------|----|-----------------|----|-----------------|---|----------------|---------|----------------------|---|----------------|---|----------------|
| 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 6 | 1 | 6 | 2 | 1 | 4 | 9 | 9 | 4 |

La figure 26 montre l'ionisation thermique de l'Argon et illustre le fait que ce type d'ionisation devient important dès 10^4 K ce qui lui fait jouer un rôle considérable dans les atmosphères stellaires.

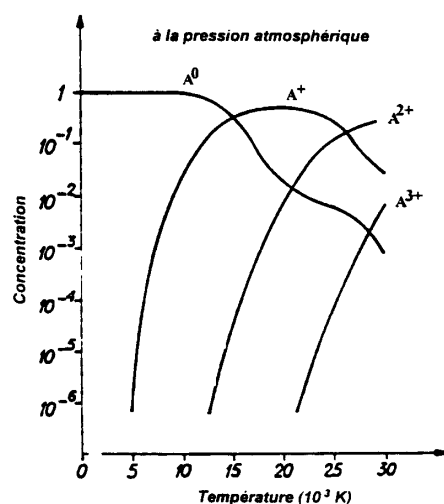


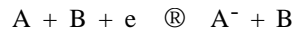
Fig. 26
Ionisation thermique de l'Argon.

5.4 La capture électronique ou ionisation négative.

Elle ne s'explique pas facilement dans le cas moléculaire, aussi nous ne traiterons que du cas des atomes.

On l'appelle aussi attachement ou ionisation en volume. Elle est exothermique et favorisée par les corps à forte affinité électronique (halogènes). Comme indiqué au début du paragraphe 5.3, elle intervient pour les faibles énergies électroniques. Les processus de capture les plus importants sont :

- la collision à trois corps



Le corps B intervient pour le transfert d'énergie dégagée par la réaction

- l'attachement dissociatif



A et B pouvant être identiques. Pour l'Oxygène, la figure 27 montre les variations de la section efficace en fonction de E. Elle est, en gros, 10 fois inférieure à celle de première ionisation et très variable avec E.

Il existe pour ces deux types d'ionisation des processus destructeurs. Pour l'ionisation positive, ce sont principalement :

- la recombinaison radiative qui est la capture d'un électron lent par l'ion et émission d'un quantum lumineux,
- la recombinaison diélectronique, capture d'un électron par un ion multichargé et double excitation,
- l'échange de charge avec un autre ion plus ou moins chargé.

Pour l'ionisation négative, le processus principal est le détachement collisionnel dont la section efficace est $\approx 10^4$ fois celle de l'attachement.

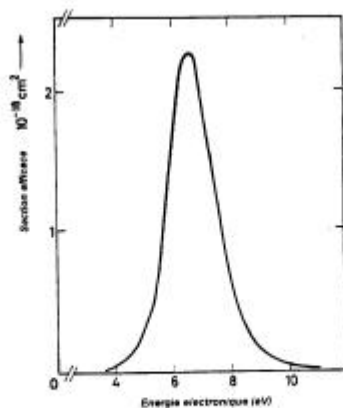


Fig. 27

Variation de la section efficace d'attachement électronique de l'Oxygène en fonction de l'énergie.

5.5 Les sources d'ions à bombardement électronique [18,19,20].

Contrairement à certains auteurs, nous étendons cette appellation à toute source utilisant les électrons comme agents ionisants. Il en existe une grande variété dépendant des applications, ce sont les domaines des accélérateurs, de la séparation isotopique et de l'implantation qui ont principalement stimulé leurs

développements. Les concepts ont longtemps été orientés vers la production de forts courants, puis vers l'obtention de faisceaux de bonnes qualités optiques, enfin vers la production d'ions « exotiques » : ultra chargés, polarisés, d'agrégats et radioactifs. L'ionisation utilisée à des fins biologiques doit être plus « douce », c'est-à-dire qu'elle doit garder, si possible, l'intégrité de la structure de la molécule, ce qui est aussi la problématique de l'ionisation des agrégats. On conçoit que les sources d'ions seront très différentes selon l'objectif désiré.

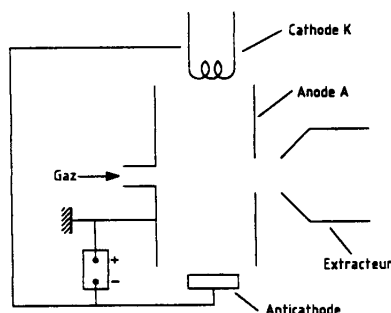


Fig. 28
Schéma d'une source d'ions à bombardement électronique.

Le schéma de base (Figure 28) est une enceinte réduite (quelques cm³), placée sous vide, comprenant, au moins, une arrivée du matériau à ioniser et une fente de sortie des ions produits. Devant cette fente est placée une électrode d'extraction fortement polarisée propre à initier un faisceau de forme définie. En ce qui concerne la génération des électrons de bombardement, nous pouvons distinguer :

- les sources utilisant une cathode, avec ou sans décharge d'arc ;
- les sources sans cathode.

Dans la première catégorie, est utilisée une cathode susceptible d'émettre des électrons soit par émission thermoélectronique (le plus souvent un filament d'un matériau réfractaire chauffé) soit par émission secondaire ; cette cathode est polarisée négativement par rapport à l'enceinte appelée anode. Les électrons primaires accélérés sous la différence de potentiel cathode-anode entrent en collision avec les atomes ou molécules injectés dans l'anode sous pression réduite ($< 10^{-1}$ Pa). Les électrons issus de l'ionisation peuvent eux aussi acquérir de l'énergie et participer à l'ionisation. Afin d'accroître le parcours ionisant, une induction magnétique baigne souvent la source et une anticathode polarisée comme la cathode est placée de l'autre côté de l'anode (mode reflex). A basse pression et faible courant électronique, la distribution de potentiel est quasi linéaire entre cathode et anode et la caractéristique courant-ddp cathode-anode est positive. C'est, typiquement, la source utilisée sur les analyseurs de gaz et détecteurs de fuites, elle fournit des courants ioniques inférieurs au mA (modèles Nier), mais elle a le mérite de la simplicité.

En accroissant la ddp cathode-anode, on arrive à un stade où les électrons d'ionisation sont produits en grande quantité et acquièrent suffisamment d'énergie pour qu'un processus d'avalanche s'installe, limité par les pertes sur les parois : c'est la décharge d'arc, la caractéristique courant-ddp cathode-anode est négative. Il y a formation d'un « plasma », mélange des particules chargées tel que la ddp cathode-anode se concentre principalement côté cathode, le reste de la décharge étant équipotentiel, proche du potentiel anodique. Dans ce mode, les courants produits sont au-delà du mA (sources Nier, Nielsen, uno et duoplasmatron, cathode creuse, à décharge Penning).

L'inconvénient majeur des sources à cathode est la nécessité de changer celle-ci à intervalles de temps réguliers du fait de son usure par évaporation et érosion par bombardement ionique (pulvérisation cathodique).

Si, aujourd'hui, on sait faire des dizaines d'ampères d'ions (cas des propulseurs notamment), d'autres critères peuvent être plus importants que l'intensité : les propriétés optiques. On en distingue deux principales : la dispersion en énergie et l'émittance. La dispersion en énergie caractérise l'homogénéité longitudinale des vitesses des ions extraits, grandeur très importante dès que le faisceau doit franchir un secteur magnétique pour être analysé. Plus la dispersion en énergie est grande et moins la résolution peut être élevée. L'émittance caractérise l'homogénéité transverse. Plus l'émittance est grande, moins il est facile d'obtenir une petite tache de faisceau. Dispersion en énergie et émittance sont deux facettes du chaos interne à la source, qui est connecté au caractère aléatoire de l'ionisation. Ce chaos originel est conservatif le long du transport du faisceau, de la source à l'utilisation (théorème de Liouville), ce qui rend la source responsable de la qualité de l'image à l'utilisation. Les sources à cathode ont de bonnes propriétés optiques. La raison en est que la turbulence des ions est directement liée à la "température" des électrons ionisants, c'est-à-dire leur propre dispersion en vitesse, directement connectée à leur énergie moyenne dans ces sources ; l'énergie électronique doit y être maintenue faible pour être proche du maximum des sections efficaces d'ionisation ce qui est obtenu en ajustant la ddp cathode-anode.

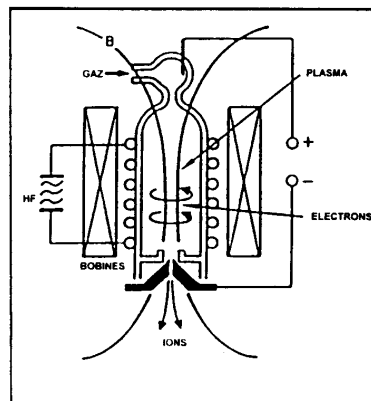


Fig. 29
Exemple de source HF(Thonemann).

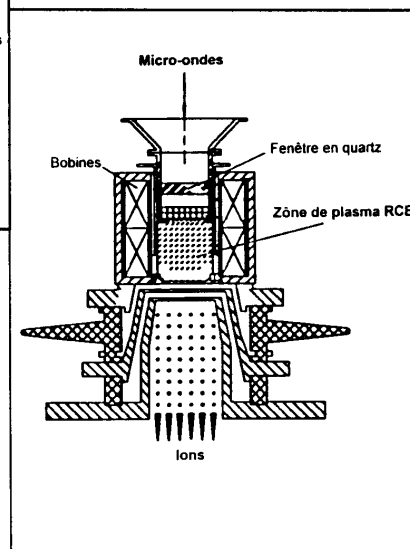


Fig. 30
Exemple de source RCE à 2,45GHz.

Dans la seconde catégorie, il y a obligatoirement une décharge qui est amorcée et entretenue à partir d'électrons préexistants ou issus de l'ionisation. L'énergie d'accélération des électrons est fournie par un champ électrique alternatif introduit dans la source soit par couplage inductif soit au moyen d'un guide d'ondes (Figure 29), raison pour laquelle on nomme souvent ces sources "sources HF" (haute fréquence). Plus la densité d'ions est élevée

et plus la fréquence du champ doit l'être, afin de pouvoir pénétrer dans le plasma. La gamme actuelle de fréquences s'étend de 100 MHz à 30 GHz, avec l'utilisation massive de la fréquence médicale et grand public de 2.45 GHz. Dans la source HF classique, la fréquence de collisions électrons-atomes est supérieure à la fréquence HF et les électrons gagnent de l'énergie de façon stochastique. Les courants ioniques extraits sont de l'ordre du mA. La tendance actuelle est d'utiliser plutôt une accélération électronique par résonance cyclotron. L'induction magnétique qui baigne la source est ajustée pour que la fréquence de rotation électronique soit égale à la fréquence HF. Les électrons peuvent acquérir des énergies considérables par ce mode résonant. Toutes les technologies de traitement ioniques de surface tendent à utiliser ce type de sources (sources ECR, Hélicon, figure 30), aptes à produire des courants ioniques allant jusqu'à 1 A et ayant d'excellentes qualités de routine. Les propriétés optiques des sources HF sont moins bonnes que celles des sources à cathode du fait de la plus grande température électronique. L'énorme avantage de ce type de source est l'absence d'électrodes consommables, donc une durée de vie illimitée et une grande simplicité de fonctionnement.

Notons enfin, que la production d'ions métalliques dans les sources à bombardement électronique est courante. On utilise des fours pour les matériaux les plus fusibles, la pulvérisation à partir d'une électrode polarisée négativement qui drainent les ions d'un gaz support ou, tout récemment, l'abrasion laser pour les autres.

La production d'ions négatifs par attachement utilise les mêmes géométries de source mais les paramètres de décharge sont ajustés pour obtenir de forts courants d'arc sous faible tension afin d'avoir des électrons incidents de faible énergie. Les sources d'ions négatifs sont peu utilisés du fait de leur rendement faible comparé à celui des sources d'ions positifs (de 10^{-3} à 10^{-4})

6. LES AUTRES PROCESSUS D'IONISATION [18].

Si l'ionisation par impact électronique est majoritairement utilisée, c'est parce que la technique de production d'électrons est bien maîtrisée. En revanche, cette méthode requiert un dispositif élaboré et coûteux et se révèle trop destructive dans beaucoup d'applications. Par exemple, la production d'un ion moléculaire s'accompagne d'une importante fragmentation gênante en spectroscopie pour la détermination des structures moléculaires complexes. La réduction de l'énergie électronique est problématique car le courant d'électrons est lié à l'énergie soit au niveau de la production (loi de Child-Langmuir) soit dans la source du fait des forces de répulsion coulombienne (charge d'espace). Réduire l'énergie revient à réduire la production d'ions. Dans d'autres domaines (implantation), l'inévitable production d'ions multichargés est rédhibitoire.

En se référant à la définition de l'ionisation donnée dans l'introduction, on peut classer les processus d'ionisation en deux catégories :

- les processus utilisant une perturbation externe. Après les électrons, il reste les ions, les atomes neutres et les photons ;
- les processus utilisant un échange d'éléments chargés entre l'atome candidat à l'ionisation et un réactant sous forme gazeuse ou solide.

Il est hors de propos de décrire extensivement tous les processus par le menu et les sources les mettant en oeuvre. Bien que la technique du vide soit partie prenante, on laissera le lecteur consulter des ouvrages

spécialisés pour avoir de plus amples détails sur les sources très complexes et spécifiques employées sur les accélérateurs, les propulseurs et les injecteurs de réacteurs à fusion par exemple [21,22].

Commençons par les processus faisant intervenir une collision avec un projectile lourd énergétique.

Quand le projectile est neutre (Fast Atomic Beam, FAB), deux types d'ionisation :

- l'ionisation de type cinétique, c'est-à-dire que les forces électrostatiques ne jouent pas de rôle à l'approche du projectile. Au moment de la collision, le projectile cède tout ou partie de son énergie cinétique, utilisée pour exciter ou ioniser les molécules-cibles. Il peut subir une simple diffusion ou devenir ionisé négativement (par attachement), ou mono ou multichargé positivement (épluchage ou « stripping ») ;

- l'éjection d'ions préexistants dans une solution sans induire de charges dans celle-ci. Cette méthode est utilisée pour ioniser des molécules de masses > 10000 présentant une forte dipolarité.

On utilise une source d'ions classique qui fournit un faisceau d'ions positifs de quelques keV, que l'on neutralise en le faisant passer dans une cellule gazeuse à pression élevée (de l'ordre de l'hPa, figure 31). Le faisceau neutre a l'avantage de ne pas être sensible aux champs électromagnétiques.

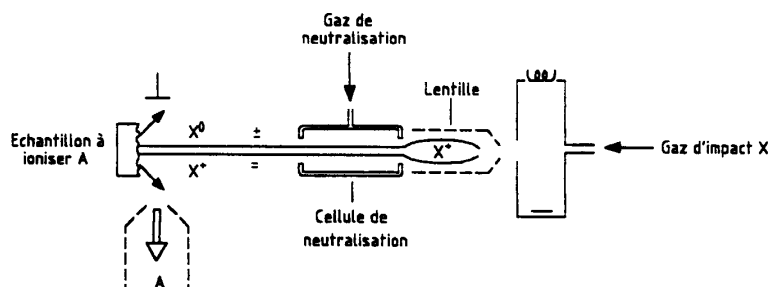
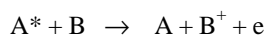


Fig. 31
Schéma d'une source FAB.

L'ionisation Penning (appelée aussi chimi-ionisation [23,24,25]) est une collision entre un atome neutre excité A^* et une particule-cible dans l'état fondamental B telle que l'énergie d'excitation de A soit $>$ à l'énergie d'ionisation de B. Soit l'excitation de A est transférée à B qui s'ionise (mode direct), soit l'électron périphérique de B comble la lacune dans la couche interne de A due à l'excitation (mode d'échange), ce qui se traduit par :



Les états excités ayant une vie courte (environ 10 ns), on utilise des états métastables, états qui perdurent (environ 10^{-4} s) parce que la désexcitation obéit à des règles dites de sélection qui peuvent empêcher les électrons de revenir à leur orbitale initiale. On utilise principalement les métastables 2S de l'Hélium, 3P du Néon et 4P de l'Argon obtenus par exemple dans une post-décharge HF (afterglow), l'avantage de cette réaction est sa sélectivité et sa grande section efficace (jusqu'à 10^{-14} cm²).

Quand le projectile est chargé, d'autres processus peuvent intervenir sans compter les très importants phénomènes de pulvérisation, production d'atomes ou d'agrégats d'atomes neutres, et l'émission secondaire électronique. Les ions incidents sont produits généralement dans une source à décharge qui peut être soit le lieu d'interaction soit suivi d'un système d'accélération des ions avant l'interaction qui est localement découplée.

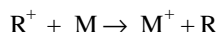
A l'énergie thermique intervient l'ionisation chimique (Chemical Ionization), qui résulte des collisions entre les ions primaires d'un gaz réactant R et les molécules à ioniser M sous forme directement gazeuse ou évaporée (Désorption CI), le tout à haute pression (quelques dizaines de Pa), dans un rapport de concentration R/M de 10^4 . Les gaz hydrogénés (méthane CH₄, isobutane (CH₃)₃-CH, ammoniac NH₃, ...) donnent les réactions du type :



puis $RH^+ + M \rightarrow R + MH^+$ (transfert de proton)

ou $(R-H)^+ + M \rightarrow R + (M-H)^+$ (abstraction d'hydrure)

Avec d'autres gaz intervient la réaction d'échange de charge :



A noter que la présence d'électrons d'ionisation très froids dans ces réactions permet aussi la production d'ions négatifs. Ce type d'ionisation est intéressant parce qu'il n'induit que très peu de fragmentation, il est fréquemment utilisé en bioanalyse. Une variante est l'ionisation à pression atmosphérique dans laquelle la source est couplée à l'enceinte d'analyse par un trou d'extraction micrométrique. Les ions sont créés à cette pression par un arc de type corona ou par des effluents radioactifs (à partir de ⁶³Ni par exemple). Le rendement ionique est de 10^3 à 10^4 fois celui obtenu avec une source basse pression. L'apparition d'agrégats (clusters) due à la détente peut être empêchée par préchauffage de la source.

A plus haute énergie (au-delà du keV), les ions incidents peuvent provoquer les ionisations suivantes :

- l'ionisation par bombardement ionique. A vitesse incidente égale, elle est semblable à celle des électrons. On obtient des ions lents très hautement chargés par cette méthode (ions de recul) ;

- l'échange de charge comme décrit ci-dessus. L'ion incident peut devenir neutre, négatif ou multichargé (stripping) ;

- sur une cible solide conductrice, formation d'un plasma local et création d'ions secondaires positifs ou négatifs (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS). Si l'ion incident est un agrégat ou ion multichargé, il peut y avoir une « explosion » de matière avec éjection, entre autres, d'ions secondaires multichargés énergiques.

L'intérêt du bombardement ionique est la faible pénétration dans la cible quand elle est solide et son faible taux d'émission secondaire électronique. Citons enfin la désorption plasma (PD), obtenue en bombardant une mince cible par les fragments de fission du ²⁵²Cf, couplée à un spectromètre à temps de vol à haute résolution pour l'analyse des macroprotéines.

Le deuxième type de perturbation est l'interaction photons-gaz. Elle commence à être utilisée extensivement du fait de l'avènement de lasers de plus en plus puissants à longueur d'onde variable.

Le premier processus est la photo-ionisation dans laquelle un quantum lumineux de fréquence ν peut éjecter l'électron périphérique d'un atome-cible si l'énergie qu'il véhicule est telle que :

$$h\nu > E_i \quad \text{soit } \lambda_A < 12345 / E_i$$

Cette ionisation requiert des lumières ultraviolettes, même pour les éléments les plus facilement ionisables, peu disponibles avec les lasers actuels (excepté les lourds lasers à électrons libres). Les sections efficaces sont $< 10^{20} \text{ cm}^2$.

Dans la photo-ionisation résonante, on utilise simultanément plusieurs lumières. Les longueurs d'onde sont rigoureusement ajustées sur des transitions électroniques autorisées pour l'électron périphérique qui subit plusieurs photoexcitations avant d'être ionisé. Cette méthode est très intéressante par son extrême sélectivité. Les niveaux d'énergie étant différents suivant Z et A, elle permet de n'ioniser qu'un isotope donné d'un élément.

Le second processus est l'interaction photons-matière condensée (on dit laser-matière ou désorption laser). Un faisceau laser focalisé pour obtenir des flux lumineux $>10^6 \text{ W/cm}^2$ provoque l'expulsion de quelques nanogrammes de substance de la cible. Selon le flux, ces atomes libérés sont soit neutres (abrasion laser, utilisée en usinage) soit plus ou moins chargés (on produit U^{82+} à 10^{21} W/cm^2) et d'énergie cinétique liée au flux variant de l'eV au GeV. L'interaction n'est pas du type fusion locale+ionisation thermique ; la lumière est absorbée, crée une onde de choc dans la substance qui la fait exploser et chauffe les électrons libres de sorte qu'ils deviennent ionisants. Ce type d'interaction est intéressant puisqu'il permet l'ionisation de matériaux très réfractaires d'une part et par ajustement du flux ou de la longueur d'onde de faire une ionisation sélective d'autre part. On arrive à désorber et ioniser sans trop de fragmentation des molécules de masse 300000. On a aussi montré, qu'à faible flux lumineux, cette interaction produit des ions négatifs et des agrégats ionisés.

Les processus utilisant un échange d'éléments chargés comprennent l'ionisation de champ, l'échange de charge déjà décrit ci-dessus et l'ionisation de surface.

La présence d'un champ électrique élevé ($>10^6 \text{ V/m}$) peut aussi être considérée comme une perturbation.

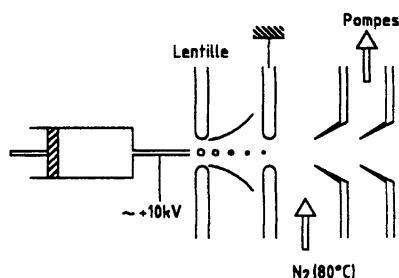


Fig. 32
Schéma d'une source à électrospray.

Dans l'ionisation hydrodynamique ou électrospray (Figure 32), une solution contenant le matériau à ioniser est introduite à la pression atmosphérique dans une seringue portée à un fort potentiel positif. L'extrémité de la seringue est placée sous vide face à une électrode au potentiel 0. Les gouttelettes éjectées par la seringue sont porteuses de charges positives (transfert protonique). L'évaporation du solvant et les forces de répulsion électrostatiques réduisent la taille des gouttelettes jusqu'à ce qu'elles deviennent monomoléculaires mais multichargées. Une série d'écorceurs et de pompages différentiels suit l'extraction. Cette méthode est utilisée en bioanalyse. La multicharge permet l'analyse de molécules de masse allant jusqu'à $5 \cdot 10^6$.

L'ionisation de champ (Field Ionization, FI) intervient au voisinage d'une pointe conductrice renforçant localement le champ. Ce type d'ionisation produit de faibles courants d'ions avec d'excellentes propriétés optiques et est de plus en plus utilisé en microlithographie, ceci du fait de la ténuité de la zone émettrice. On

obtient par ailleurs des agrégats métalliques, des ions négatifs et des ions moléculaires peu fragmentés par cette voie. Pour comprendre ce processus et introduire l'ionisation de surface, il est nécessaire de faire un peu de physique du solide.

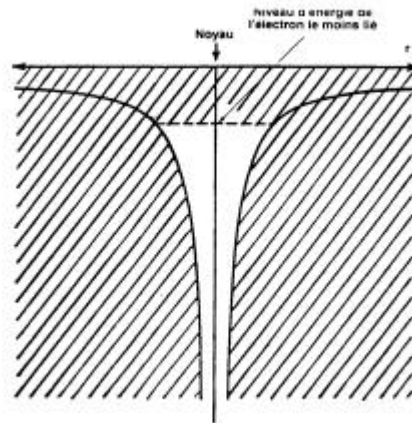


Fig. 33
Variation de l'énergie mécanique totale d'un électron au voisinage du noyau.

On a coutume de représenter la courbe de l'énergie mécanique totale d'un électron du cortège d'un atome isolé par un graphe semblable à celui de la figure 33, que l'on appelle puits de potentiel. On sait qu'il n'y a que certaines valeurs de cette énergie qui sont permises et que le niveau d'énergie le plus haut est celui de l'électron périphérique. Dans un solide, les atomes sont rangés de façon régulière et les graphes précédents se combinent (Figure 34) de sorte que cet électron peut soit passer d'un atome à l'autre (le solide est conducteur)

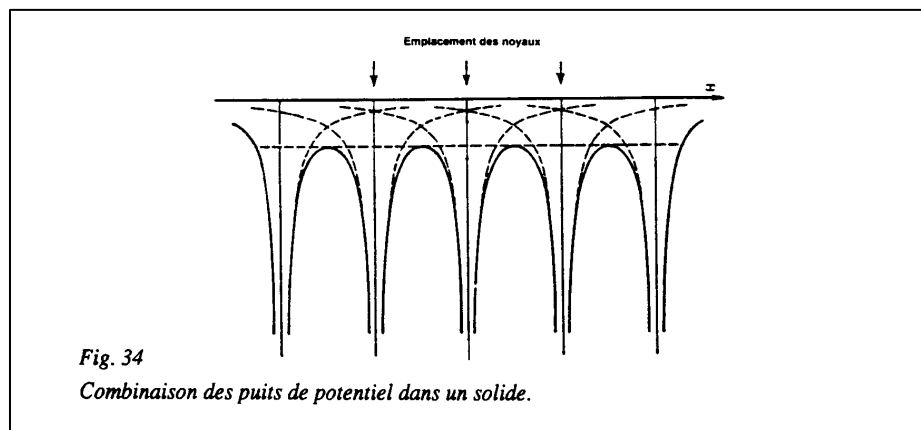


Fig. 34
Combinaison des puits de potentiel dans un solide.

soit rester prisonnier (le solide est isolant). Les électrons libres, dans les solides conducteurs, ne peuvent avoir la même énergie, en vertu du principe de Pauli, même à 0 K. Le niveau d'énergie supérieur se subdivise pour former une bande d'énergie, la bande de conduction, dans laquelle les électrons ont une énergie maximale appelée niveau de Fermi, W_f . Bien que libres, les électrons ne peuvent quitter le solide. Pour les amener à l'infini, il faut fournir une énergie supplémentaire appelée travail de sortie ϕ . La raison en est que la sortie d'un électron d'un solide préalablement électriquement neutre, fait apparaître dans celui-ci une charge positive qui s'oppose à

l'éloignement de l'électron. Le travail de sortie est une autre signature d'un élément donné, il s'échelonne entre 1,8 et 6,5 eV pour les éléments simples. Lorsqu'un atome (ou une molécule) s'approche de la

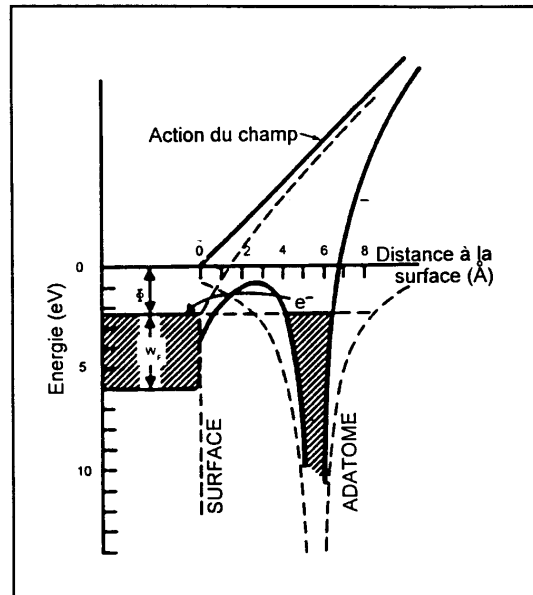


Fig. 35
Principe de l'ionisation de champ.

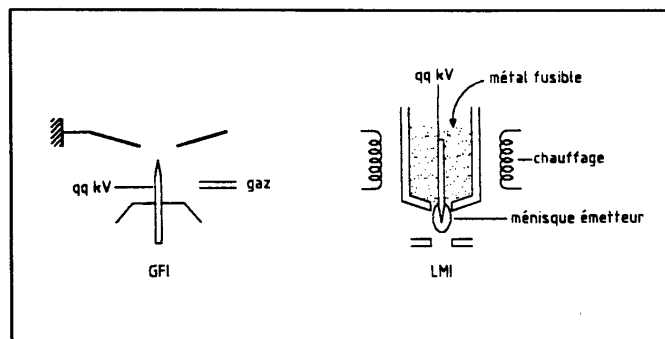


Fig. 36
Schémas de source à ionisation de champ.

zone à champ électrique élevé, son adsorption temporaire (on parle d'adatome) permet aux puits de potentiel et au champ de se composer (Figure 35) de sorte que l'électron périphérique de l'adatome passe par effet tunnel vers la pointe conductrice (son caractère ondulatoire permet à son onde associée de franchir avec atténuation la colline d'énergie). Si l'adatome vient d'un gaz injecté, on parle d'ionisation de champ au sens strict (Gas Field Ionization, GFI) ; s'il provient d'un métal fusible s'écoulant le long de la pointe (Figure 36) ou évaporé, on parle de désorption de champ (Field Desorption, FD ou Liquid Metal Field Ionization, LMI). L'ionisation de champ intervient aussi comme une des composantes des sources à étincelle sous vide (MEVVA et fil explosant par exemple). Une forte tension entre électrodes produit une désorption de champ amenant une augmentation de pression locale

autorisant le démarrage «explosif» d'une décharge. On a montré que le processus d'établissement et de propagation de cette décharge est une photo-ionisation.

L'ionisation de surface (ou de contact) est un processus de mise en oeuvre simple, qui ne produit que des ions monochargés avec d'excellentes propriétés optiques ; il est malheureusement très sélectif. Une surface métallique, de température ajustable, soumise au bombardement d'atomes neutres peut les adsorber et les ioniser de deux façons différentes (Figure 37) :

- le travail de sortie ϕ du solide est $>$ à l'énergie d'ionisation E_i de l'adatome. L'électron périphérique de celui-ci passe par effet tunnel vers le solide, l'adatome est désorbé comme ion positif. On utilise pratiquement des surfaces en Tungstène, Iridium ou en aluminosilicates face aux alcalins et alcalino-terreux ;

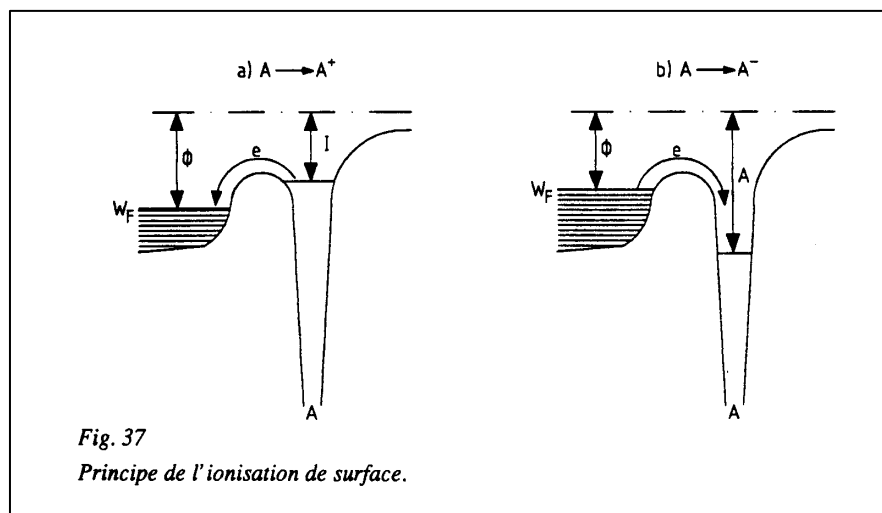
- le travail de sortie du solide est $<$ à l'affinité électronique A de l'adatome. Un électron de la bande de conduction du solide est capturé, toujours par effet tunnel, par l'adatome qui est désorbé comme ion négatif. On utilise des surfaces faites ou recouvertes de Césium ou d'hexaborure de Lanthane, LaB_6 , réagissant sur les halogènes.

Comme l'adsorption modifie le travail de sortie de la surface (activation ou contamination), il y a une température critique de celle-ci pour que le taux de recouvrement n'induisse pas de pollution tout en laissant à l'adatome un temps de séjour suffisamment long pour que la réaction soit efficace.

Les rendements sont régis par la loi de Saha-Langmuir :

$$\frac{N^+}{N_0} = \frac{g^+}{g_0} \exp\left[\frac{(f-I)}{kT}\right] \text{ et } \frac{N^-}{N_0} = \frac{g^-}{g_0} \exp\left[\frac{(A-f)}{kT}\right]$$

g^+ , g^- et g_0 étant les poids statistiques des ions et neutres.



Les courbes de la figure 38 montrent les rendements d'ionisation en fonction de ϕ , E_i et de A . Ils sont très élevés pour un arrangement de source très dépouillé, mais uniquement pour les éléments des bords de la table de Mendeleev (figure 39).

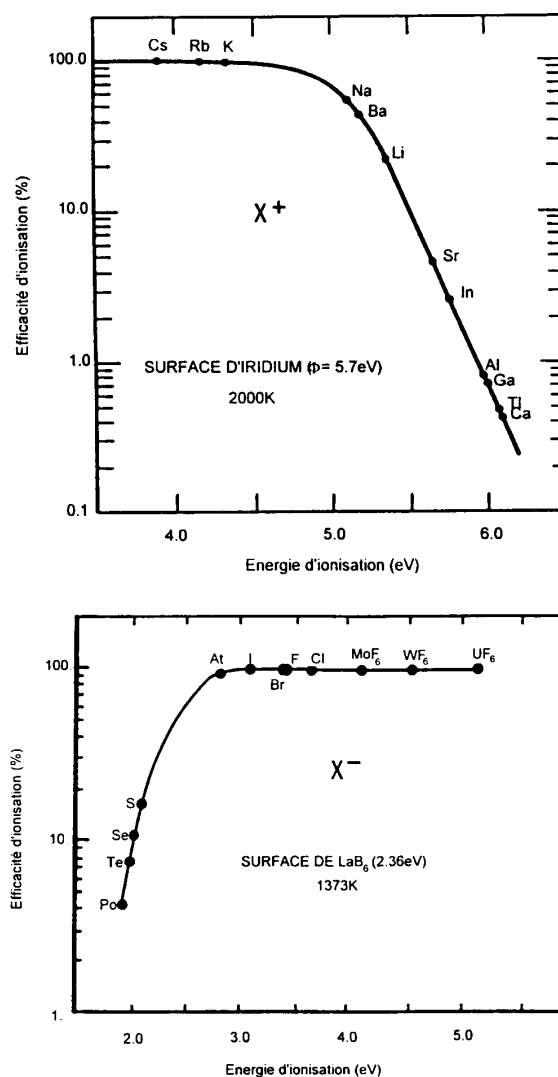


Fig. 38
Rendements d'ionisation de surface.

REMERCIEMENTS

Les premiers vont à mon épouse, M.Arianer, qui a patiemment tapé, lu, commenté, critiqué, corrigé le manuscrit puis qui a assuré la mise en forme des figures. Je remercie Mme E.Cottreau et Messieurs P.Ailloud, D.Gardes et A.Mueller pour leur relecture attentive et leurs suggestions.

BIBLIOGRAPHIE & REFERENCES.

- [1] J. Leite Lopes. Fondements de la physique atomique. Hermann 1967.
- [2] V.N. Kondratiev. La structure des atomes et des molécules. Masson 1964.
- [3] J. Fleury & J.P. Mathieu. Atomes, molécules, noyaux. Eyrolles 1963.
- [4] R. & C. Oanès. Chimie physique. Ellipses 1991.
- [5] P.W. Atkins; Physical chemistry. Oxford University Press 1988.
- [6] G.M. Barrow. Chimie physique. Masson 1976.
- [7] P. Arnaud. Chimie physique. Dunod 1991.
- [8] Y. Jean et F. Volatron. Les orbitales moléculaires en chimie. Mac Graw Hill 1991.
- [9] J.B. Hasted. Physics of atomic collisions. Butterworth 1964.
- [10] E.W. Mac Daniel. Collision phenomena ion ionized gases. John Wiley 1964.
- [11] F.H. Field & J.L. Franklin. Electron impact phenomena. Academic Press 1962.
- [12] R.I. Reed. Ion production by electron impact. Academic Press 1962.
- [13] W. Lotz. Zeitschrift fur Physik 206 (1967)205.
- [14] M. Chabanel & P. Gressier. Liaison chimique et spectroscopie. Ellipses 1991.
- [15] E. de Hoffmann, J. Charette & V. Stroobant. Spectrométrie de masse. Masson 1994.
- [16] F.W. Mac Lafferty & F. Turecek. Interpretation of mass spectra. University Science Books. Sausalito.
- [17] D. Margreiter et al. Intern. Journal of Mass Spectr. and Ion Proc. 100 (1990)157.
- [18] J. Arianer. Les sources de particules chargées. IPNO 97-01. Université Paris -sud 1997.
- [19] I.G. Brown. The physics and technology of ion sources. John Wiley 1989.
- [20] B. Wolf. Handbook of ion sources. CRC Press 1995.
- [21] J. Waldorf. Nucl. Inst. & Meth. B113 (1996)8.
- [22] Intern. Conf on ion sources . Rev of Scient. Instr. 61, 64, 65 & 67.
- [23] R.S. Berry. Radiation research 59 (1974)367.
- [24] J.B. Moreau. Rev. Phys. Appl. 3 (1968)286.
- [25] J.L. Delcroix, C. Matos Ferreira & A. Ricard. Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés. CNRS 1975.